

積層ゴム支承のゴム層と内部鋼板の接着層における劣化メカニズムの推定

阪神高速技術(株)技術部調査点検課 坂本 直太
 阪神高速道路(株)保全交通部システム技術課 向井 梨紗
 阪神高速道路(株)技術部技術推進室 篠原 聖二

要 旨

阪神高速道路の北神戸線において、設置後 27 年経過した積層ゴム支承に経年劣化による損傷が発生していた。損傷した支承を取り出してせん断载荷試験を行ったところ終局せん断耐力が著しく低下していた。そこで本研究では、積層ゴム支承のせん断耐力低下メカニズムを解明することを目的に、取り出した支承と新規製作した支承を解体し、外的要因を調査するために成分分析を行った。さらに、積層ゴム支承を模した供試体を作成し、劣化促進養生させたのち、せん断試験を行うことで力学特性の経年変化やその要因を評価した。その結果、積層ゴム支承の鋼板が腐食することによる電気化学的反応により、ゴムと鋼板の接着層の成分である塩素の化学結合が変化していることを確認した。その変化によりゴムと鋼板の接着層が劣化し、せん断耐力が低下したと考えられる。

キーワード: 積層ゴム支承, 経年劣化, 接着層, 内部鋼板の腐食

はじめに

供用後 27 年経過した積層ゴム支承を実橋から取り出してせん断载荷試験を行ったところ、終局せん断耐力が新規製作品に比べ著しく低下していた¹⁾(図-1)。せん断耐力が低下した要因を調査したところ、ゴムと内部鋼板の接着層に何らかの異常が生じてせん断耐力が低下した可能性が高いことが示された²⁾。

積層ゴム支承は兵庫県南部地震以降、耐震性向上を目的に多く採用されてきたが、20 年以上経過したゴム支承も多くなってきており、ゴム支承の劣化特性を把握して適正に維持管理を行っていく必要がある。本研究では、積層ゴム支承のせん断耐力の低下要因をゴムと鋼板の接着の劣化と仮

定し、実橋から取り出した支承と新規製作した支承を解体調査した。さらに供試体試験を行い接着層が劣化する要因を特定し、せん断耐力の低下メカニズムを推定した。

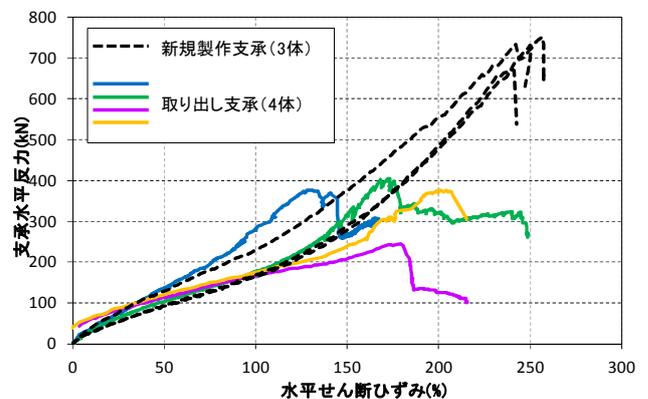


図-1 せん断载荷試験結果

1. 研究対象支承

1-1 支承諸元およびゴムと鋼板の接着

研究対象支承は、北神戸線の白川橋 P6 から取り出した積層ゴム支承（以下、「劣化支承」という）と、劣化支承と同じ形状寸法、同じ材質と手法で再現製造された支承（以下、「リファレンス」という）である。形状寸法を図-2 に示す。

劣化支承は 1986 年の橋梁建設時に設置されたものであり、内部鋼板はリングプレートタイプとなっている。構造は天然ゴム（NR）4 層の積層構造で、ゴムの平面寸法は 400mm×450mm、総厚は 107mm、形状係数は $S1=5.93$ 、 $S2=3.55$ である。上部構造は PC ポストテンション T 桁であり、5 径間連結桁の端部に設置されていた。

橋梁の積層ゴム支承はゴムと鋼板の複合材料であり、鋼板とゴムは強固に接着されている。製造方法は各メーカーにより異なっており、詳細な製造方法や材料等は不明であるが、一般的にはゴムと鋼板の接着は加硫接着が用いられている。加硫接着とは、鋼板に接着剤を塗布して未加硫ゴムを積層させ、加熱、加圧させることにより接着剤とゴムの分子を連結させる架橋反応を生じさせて強固な接着力を得る方法である。その接着力はゴムの強度よりも強いため、積層ゴムの強度試験を行った場合接着破壊が生じる前にゴムが破壊するのが一般的である。

図-3 は加硫接着の接着層の一般的な模式図であり、本研究の対象であった積層ゴム支承も図-3 のような層構成である。本研究ではゴムと鋼板の接着体のうち、接着剤とゴムが架橋反応している部分を架橋層、その架橋層を含めた接着部分を接着層と定義する。実橋から取り出したゴム支承の実際の接着層の厚さは 20～40 μm 程度であった。

1-2 劣化支承の損傷状況

2006 年の点検で 1 支承線 10 基すべての表面に写真-1 に示すような水平き裂が確認され、最大深さは 5mm で被覆ゴム 5mm を貫通していた。これを受けて詳細調査が行われ、本体からサンプルを

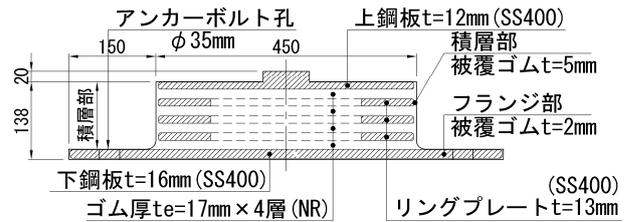


図-2 劣化支承・リファレンスの支承構造図

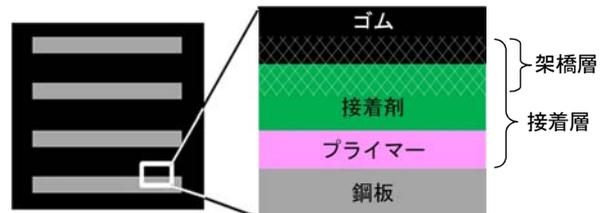


図-3 ゴムと鋼板の接着層の模式図



写真-1 劣化支承に発生していたき裂



写真-2 劣化支承の取付状況

採取して分析を行った結果、き裂は大気中のオゾンによる酸化反応（オゾン劣化）と推定されている。取り出す直前の 2013 年にき裂深さを測定したところ、最大深さは 21mm で積層ゴム内部まで達していたことから損傷は進展していたと考えられる。また、劣化支承のフランジ部には写真-2 に示すように土砂が堆積しており、被覆ゴムの劣化とともにフランジとアンカーボルトが著しく腐食していた。

2. 支承解体調査による劣化要因の検討

劣化支承とリファレンスをウォータージェットにて切断解体し、損傷状況の詳細観察、破断面等の詳細調査および成分分析等を行った。

2-1 外観観察および錆びの分析

劣化支承のフランジ部分を詳細に観察したところ、写真-3に示すようにアンカーボルト付近が著しく腐食しており、 $t=2\text{mm}$ の被覆ゴムが容易に剥がれる状態であった。積層部の $t=5\text{mm}$ の被覆ゴムを剥がして内部鋼板の側面を観察したところ、写真-4に示すように一部で錆が確認された。これは鋼板を保護するための被覆ゴムが劣化し、内部鋼板が部分的に腐食したことを示している。

積層部を液化窒素により強制冷却してゴムと鋼板を強制剥離させ、積層部に侵食する錆の状況を確認した。写真-5に示すとおり、下フランジに発生した錆は、積層内部に 2cm 程度侵食していた。橋梁の死荷重が作用して圧縮状態にある支承においても錆は積層部まで侵食することが判明した。この錆の侵食は、支承がせん断変形した場合、錆部が先行剥離して応力集中を招き、せん断耐力試験時の破壊の起点となった可能性がある。

フランジ部に発生した層状錆の断面をSEM-EDX（走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置）により元素分析したところ、写真-6に示すように錆の内部に広く塩素（Cl）が分布していた。凍結防止剤が多量に散布される路線にあったこの支承は、凍結防止剤の主成分として含まれる塩化物の影響で錆が促進された可能性がある。

2-2 破断面の分析

劣化支承とリファレンスにおいて、せん断載荷試験で破壊した鋼板とゴムの破断面を分析した。

せん断載荷試験にて破壊させた劣化支承とリファレンスのうち、鋼板との接着面付近で破壊した破断面を目視にて確認した。写真-7に鋭利なニードルで破断面を指した状況を示す。両者ともに鋼板付近で破断しており錆は発生していない。しかし、劣化支承はゴム層がなく硬質な面が露出しているが、リファレンスは薄くゴムが残っている。同様に接着面付近で破壊しても破壊の状況が異なることが分かる。このことから、劣化支承のせん断耐力の低下には錆の影響のみではなく接着層の劣化が影響している可能性があると考えられる。

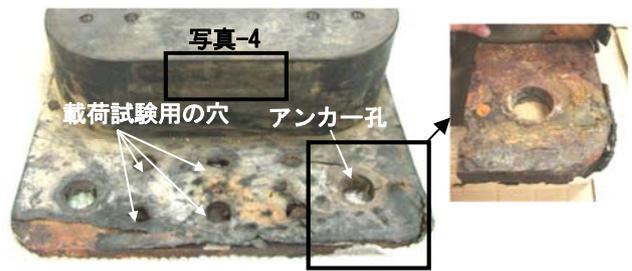


写真-3 劣化支承のフランジ腐食状況



写真-4 劣化支承の内部鋼板側面の錆

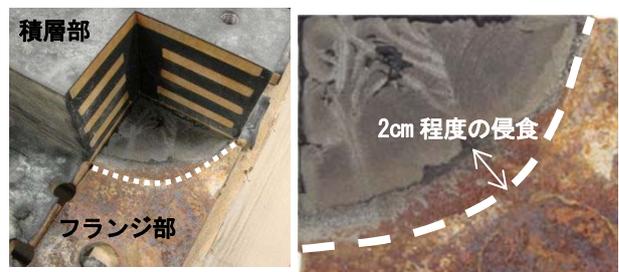


写真-5 劣化支承積層部の錆の侵食状況

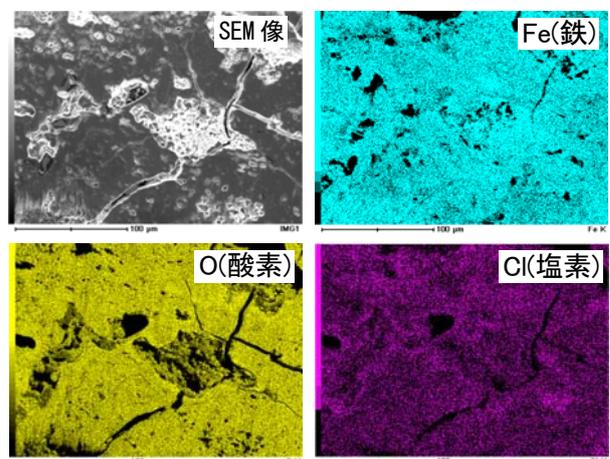


写真-6 フランジ部錆の断面元素マッピング



写真-7 支承の破断面の近接写真

2-3 ゴム内部の塩素分析

劣化支承は凍結防止剤に含まれる塩化物 (Cl) の影響により腐食が促進されていると推定された。凍結防止剤の塩化物がゴム内部に直接浸透して接着層に影響を与えているか調べるために、ゴム内部に含まれる成分の元素定性分析を行った。分析する試料は図-4に示すように劣化支承のゴムを表面を含んだ形状で採取して深さ方向に分析した。

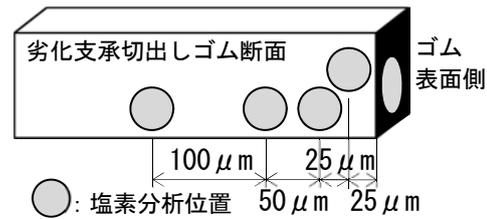


図-4 ゴム内部の塩素分析位置

分析結果を表-1に示す。ゴム表面近傍ではClが微量に検出されたものの50 μm以上内部ではClが検出されなかった。従って、塩素がゴムに直接浸透してせん断強度を低下させたとは考えられない。

表-1 ゴムの表面から深さ方向への元素分析結果

測定箇所	多量	少量	微量
ゴム表面	C	O, Ca, Fe, Zn, Si, S	Al, Cl, Ti, K
深さ25 μm付近	C	S, Zn, Ca	Fe, Si, Cl, K
深さ50 μm付近	C	S, Zn, Ca	Si, K
深さ100 μm付近	C	S, Zn, Ca	Si, K
深さ200 μm付近	C	Ca, Zn, S	Si, K

2-4 接着層の劣化分析

鋼板とゴムとを接着させるためのプライマーや接着剤には、接着反応を促進させるために塩素が含まれている³⁾。その接着層内部の成分である塩素の化学結合状態をXPS (X線光電子分光法) により分析し、接着層内の異種物質を確認した。試料は劣化支承、リファレンスそれぞれの接着層から採取した。

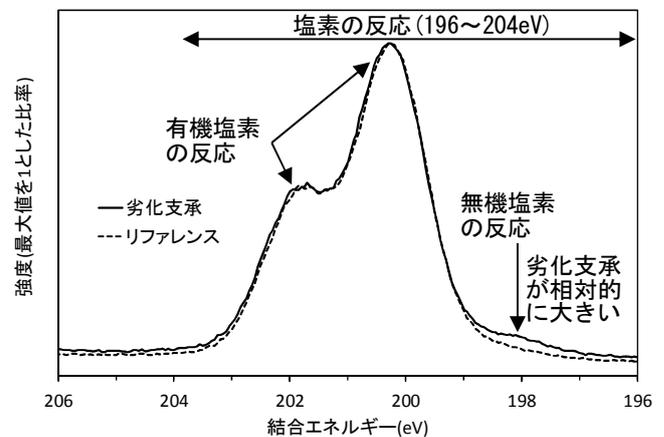


図-5 XPSによる塩素の化学結合状態分析結果

分析結果を図-5に示す。劣化支承もリファレンスもほとんど同じ結果であったが、劣化支承は塩素のうち無機塩素の反応がリファレンスに比べ相対的に大きいことが判明した。接着剤に含まれる塩素は有機塩素が主体であるため、この無機塩素は接着層内に異種物質が生成したことを意味し、接着層の強度低下を招く要因となる可能性を示唆するものである。

が関係していることが示されたことから、接着層の元素の化学結合状態が深さ方向にどのように変化するかXPS (X線光電子分光法) を用いてより詳細に分析し、接着層を劣化させる化学的メカニズムの解明を試みた。分析試料は、劣化支承の鋼板付近で剥離している硬い接着層付近に多原子イオン (コロネン $C_{24}H_{12}$) を照射してエッチングを行い、剥離面から鋼板へ向かう深さ方向に採取した。エッチング時間は10秒、30秒、60秒、120秒と変化させた。なお、接着層をエッチングした場合、エッチング深さは120秒で200nm程度と極薄層となっている。

既往の研究では^{4),5)}、鋼材の腐食による電気化学的作用により接着層に腐食反応生成物が発生し、接着力が低下することを指摘しており、今回の分析で確認された無機塩素が腐食反応生成物であると考えられる。これが接着層の劣化要因の一つと考えられ、接着力の低下、結果的にせん断耐力の低下につながった可能性がある。

塩素 (Cl) に着目した結果を図-6 に示す。エッチング時間を増すにしたがい、Clのうち199eV付近の無機塩素のピークが増大しているのが分か

3. 無機塩素に着目した接着層の深さ方向分析

接着層の劣化要因の一つとして無機塩素の存在

る。接着層のうち鋼板に近づくにしたがい無機塩素が増大しているということである。同部分の酸素(0)に着目した結果を図-7に示す。0はエッチング時間を増すにしたがいピークは減少するものの、0のうち鉄(Fe)と結合するO-Fe結合の530eV付近のピーク強度はそれほど変化していないことが分かった。同部分のFeに着目した結果を図-8に示す。Feのピークのうち711eV付近のピークはFe-O結合またはFe-Cl結合のピークである。このピークはエッチング時間を増すにしたがいピークが増大している。これらのことから、接着層で確認された無機塩素はCl-Feの結合である可能性が高いことが判明した。

これらの結果のうち、530eV付近のO-Fe結合、198.6eV、199.2eV付近のCl-Fe結合および全Cl、全O、全Feのピーク強度から得られた相対濃度を深さ方向に対してプロットした結果を図-9に示す。無機塩素であるCl-Fe結合は剥離面から鋼板側に近づくにつれて増加し、O-Fe結合は減少する傾向が認められた。この結果から、劣化支承ではプライマー付近と鋼板との化学結合が、劣化によりO-Fe結合からCl-Fe結合に変化していると考えられる。

4. 供試体による接着層の劣化メカニズム検討

ゴムと内部鋼板の接着層の劣化要因を明らかにするために、接着層を模した供試体を作成して引張せん断試験を行った。

4-1 経年劣化および塩水噴霧試験

ゴムの経年劣化は低温長時間を高温短時間と同意義と考えてよいとされているため⁶⁾、高温により促進養生させた試験を行って経年劣化による破壊特性を評価した。また、実橋から取り出したせん断耐力の低下した劣化支承は、塩化物の影響により鋼材が腐食していたことから、供試体も塩水噴霧により養生して破壊特性を評価した。

供試体は図-10に示す形状寸法とし、材料は劣化支承と同じものを用いてゴムは天然ゴム(NR)、

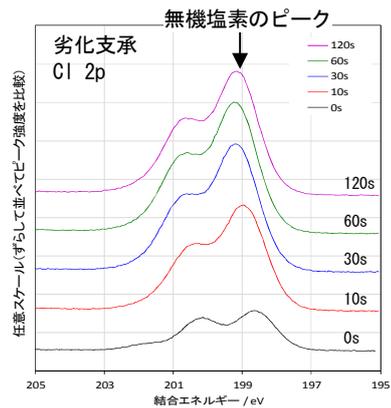


図-6 XPS結果 (Cl着目)

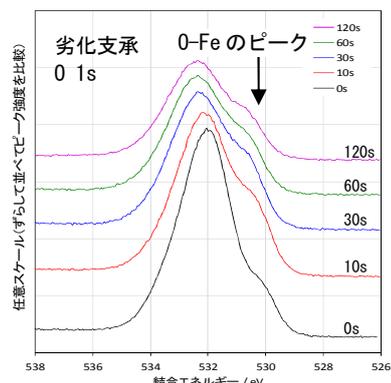


図-7 XPS結果 (O着目)

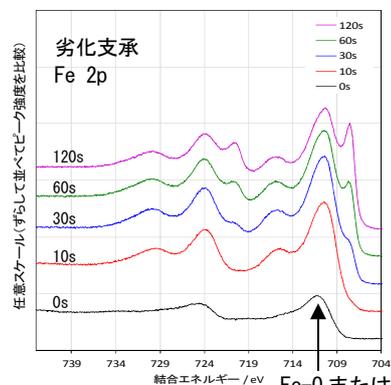


図-8 XPS結果 (Fe着目)

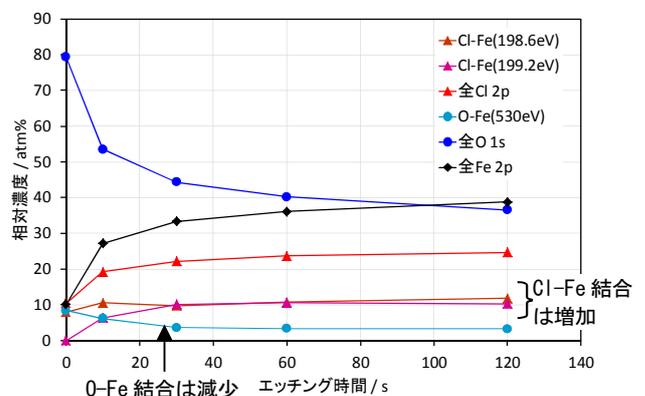


図-9 XPS結果 (深さ方向相対濃度プロット)

鋼材はSS400とした。接着剤およびプライマーも劣化支承と同材料を使用した。ゴムと鋼板の接合は劣化支承と同様にブラスト処理後、接着剤を用いてゴムと鋼板を加硫接着した。養生条件は、標準養生供試体は35℃とし、高温促進養生では70℃で温度のみを作用させた。塩水噴霧の供試体は温度35℃でJIS Z 2371に従い養生した。養生時間は既往の研究⁷⁾を参考に最長3072時間に設定した。

(1) 引張せん断強度

引張せん断強度と養生時間の関係を図-11に示す。せん断強度は標準養生ではほとんど低下しないが、温度70℃および塩水噴霧では養生時間の増加とともに明確な低下傾向が現れた。

(2) 引張せん断試験供試体の破断面性状

供試体試験での壊れ方の割合を図-12に示す。標準養生および温度70℃では全てがゴム層で破断するゴム破壊であった。ゴムと鋼板の接着は、接着強度よりゴム強度の方が小さいため、ゴムで破断するゴム破壊が一般的である。従って、温度70℃でせん断強度が低下したのはゴム自体が劣化したものと判断できる。

塩水噴霧にて養生した供試体はゴムと金属の接着界面が剥離する接着破壊が発生しており、それは養生時間の増加とともに増加している。塩水の影響により破壊特性が変化し、壊れ方の変化ならびにせん断強度の低下に現れたものと考えられる。

塩水噴霧において1536時間および3072時間養生のものはせん断強度が50%以上低下している。一方、壊れ方の割合のうち、接着破壊は1536時間で7%、3072時間で26%となっており、接着破壊の割合に比べ、せん断強度が著しく低下している。標準養生ではせん断強度が低下しないこと、水分のみではせん断強度は低下しない⁷⁾こと、塩化物自体はゴムを透過しないことから、鋼材の腐食により接着力が低下してせん断強度が低下したものと考えられる。

4-2 臭化カリウムによる腐食促進試験

せん断強度の低下が鋼材の腐食による電気化学

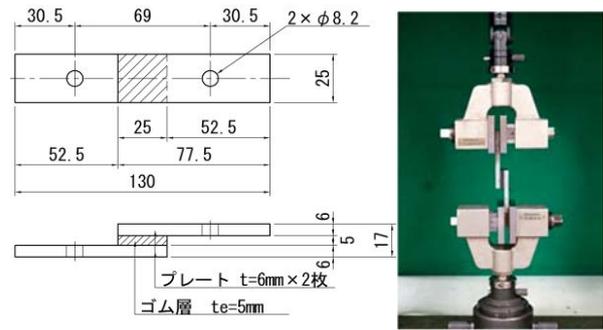


図-10 引張せん断試験供試体と引張試験状況

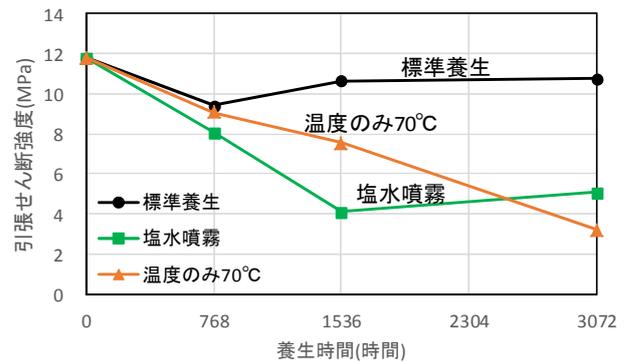


図-11 引張せん断強度結果

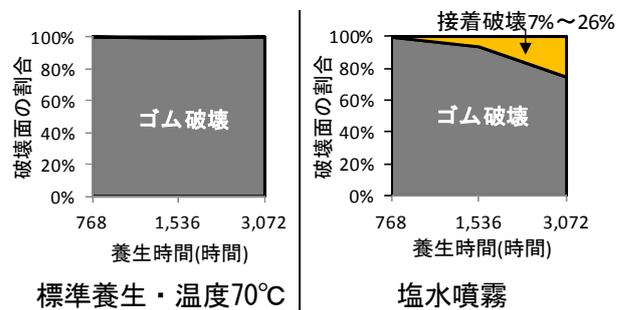


図-12 供試体の壊れ方の割合

的反応に基づくものか、イオン類の物理的な侵入に基づくものかを明らかにするために、臭化カリウム (KBr) を用いて鋼板を腐食させ、塩水 (NaCl) を用いた場合と劣化速度に差異が認められるか調査した。

イオン半径は KBr と NaCl で大きさが異なる⁸⁾。イオン半径が異なるとゴム内部への物理的な侵入速度が変わるため、腐食による劣化メカニズムが評価できる。K⁺イオン及び Br⁻イオンは Na⁺及び Cl⁻イオンよりもイオン半径が大きく、水和イオン半径が小さいため、せん断強度の低下速度が KBr 処理 > NaCl 処理ならば水和イオンの物理的

な侵入, KBr 処理 < NaCl 処理ならば塩そのものの物理的な侵入, KBr 処理 = NaCl 処理ならば電気化学的の反応に基づく劣化であることがわかる。

養生方法は KBr, NaCl とともにモル濃度を合わせ (0.856mol/L), 温度 35°C で 264 時間溶液中に浸漬し, その後 1 週間に 1 回の噴霧養生に切り替え, 最大 1176 時間養生させた。

養生後の供試体の抜粋を写真-8 に示す。錆は KBr 水溶液と NaCl 水溶液ともに鋼板全面に発生しており, 両者とも外観上の差異は認められなかった。せん断試験結果を図-13 に示す。KBr 水溶液と NaCl 水溶液でせん断強度の低下傾向にも差異は認められず, 供試体の壊れ方もいずれも類似しており有意差は認められなかった。このことから, 接着層の劣化は KBr や NaCl の塩あるいはイオンが接着層に物理的に侵入することで生じるのではなく, 電気化学的の反応により生じたものと考えられる。

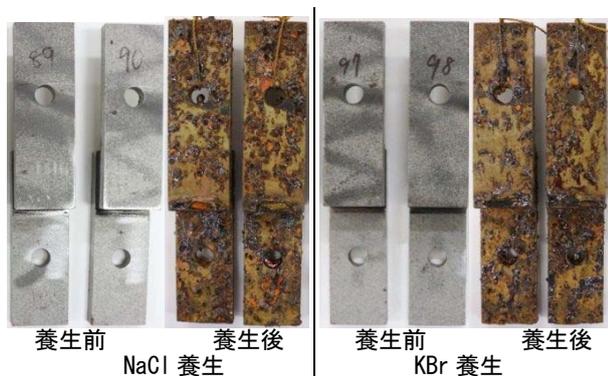


写真-8 NaCl・KBr養生による供試体外観例

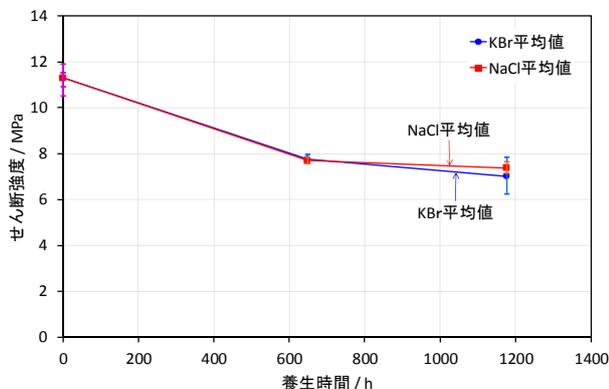


図-13 NaCl・KBr養生による供試体せん断試験結果

5. まとめ

本研究では, 積層ゴム支承のせん断耐力低下メカニズムを解明することを目的に, 実橋から取り出した支承の詳細分析を行うとともに, 供試体を種々の条件で養生させてせん断試験を行った。

その結果, ゴムと鋼板を接着させるための接着剤に用いられる塩素が, 鋼板の腐食による電気化学的の反応により, O-Fe 結合から Cl-Fe 結合に変化することが判明した。これがゴムと鋼板の接着層における劣化と考えられ, その劣化が原因で積層ゴム支承のせん断耐力が低下したと考えられる。

この研究結果から, 積層ゴム支承のせん断耐力の低下は以下のようなメカニズムで発生すると推定した。(図-14)。

- ①被覆ゴムの劣化等により内部鋼板が腐食環境となる。
- ②ゴムと鋼板が接着された鋼板が腐食する。
- ③鋼板の腐食により電子がゴム支承内部に移動する。
- ④接着層の O-Fe 結合が Cl-Fe 結合に変化し (無機塩素の生成), 接着層が劣化する。
- ⑤接着力が低下し, 積層ゴム支承のせん断耐力が低下する。

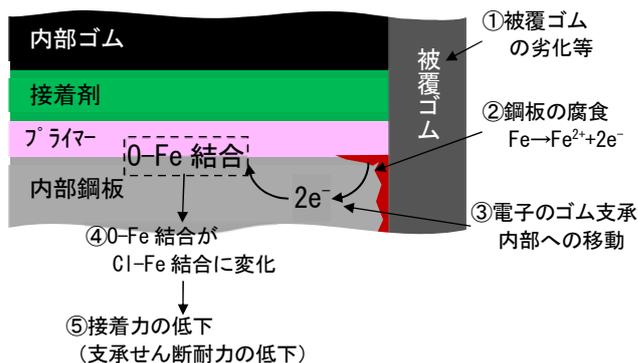


図-14 積層ゴム支承のせん断耐力低下

メカニズム概念図

謝辞: 本研究については「積層ゴム支承の耐久性評価に関する検討会 (主査: 五十嵐晃京都大学大学院教授)」の委員各位より貴重なご意見を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 林訓裕, 足立幸郎, 五十嵐晃, 党紀, 濱野真彰, 東出知大: 積層ゴム支承の経年劣化損傷が残存性能に与える影響, 第 17 回性能に基づく橋梁等の耐震設計に関するシンポジウム講演論文集, 2014. 7.
- 2) 坂本直太, 向井梨紗, 篠原聖二: 積層ゴム支承における内部鋼板とゴムの接着層の劣化特性評価, 第 20 回性能に基づく橋梁等の耐震設計に関するシンポジウム講演論文集, 2017. 7.
- 3) 芝崎一郎: ゴムと金属の接着, 日本ゴム協会誌 39, 870, 1966
- 4) 飯泉信吾: 腐食環境におけるゴム/金属加硫接着体の耐久性, 日本ゴム協会誌 65, 96, 1992
- 5) 横井浩, 奥本忠興, 竹内勝政, 今井英幸: 天然ゴム-鋼板接着物の腐食劣化特性, 日本ゴム協会誌 67, 198, 1994
- 6) 坂本直太, 向井梨紗, 篠原聖二: 積層ゴム支承のゴムと内部鋼板の接着層における経年劣化特性の評価, 第 19 回性能に基づく橋梁等の耐震設計に関するシンポジウム講演論文集, 2016. 7.
- 7) 深堀美英: 免震用積層ゴムの長期寿命予測, 日本ゴム協会誌 68, 388, 1995
- 8) F.A. コットン, G. ウィルキンス, P.L. ガウス: 基礎無機化学, 第 3 版, 培風館, pp288, 1998.

ESTIMATION OF DETERIORATION MECHANISM OF BONDING LAYERS BETWEEN RUBBER LAYERS AND STEEL PLATES IN A RUBBER BEARING

Naota SAKAMOTO, Risa MUKAI and Masatsugu SHINOHARA

Deterioration by aging was found in laminated rubber bearings which were installed on a highway bridge of the Hanshin Expressway Kita Kobe Route in 1991. A shear strength test was conducted, proving that a significant decrease had occurred in their shear force. In this paper, component analyses were carried out on the damaged existing bearings and new ones to analyze the deterioration mechanism of shear capacity of laminated rubber bearings and to determine the external factors. Furthermore, shearing tests were performed using artificial specimens after accelerated degradation to assess the aging-induced changes of mechanical characteristics and their causal factors. These tests indicated that the chemical bond of chlorine, a component of the bonding layer between a rubber layer and a steel plate, was broken to form inorganic chlorine during a chemical reaction in the process of corrosion of the steel plate. The chemical change of chlorine was considered to be the cause of the deterioration of the rubber-steel bonding layer, leading to a decrease in the shear force of the bearing.

坂本 直太



阪神高速技術株式会社
技術部 調査点検課
Naota Sakamoto

向井 梨紗



阪神高速道路株式会社
保全交通部システム技術課
Risa Mukai

篠原 聖二



阪神高速道路株式会社
技術部 技術推進室
Masatsugu Shinohara