

耐流れ錆性および色調安定性に優れた耐候性鋼用 表面処理剤「イ-ラス (e-RUS®)」*

川崎製鉄技報
35 (2003) 1, 38-43

Surface Treatment on Weathering Steels for Suppressing Outflow Rust and Color Tone Change “e-RUS”



小森 務
Tsutomu Komori
技術研究所
表面処理研究部門
主任研究員(課長)



京野 一章
Kazuaki Kyono
技術研究所
表面処理研究部門
主任研究員(部長補)



加藤 千昭
Chiaki Kato
技術研究所
表面処理研究部門長・
工博

要旨

耐候性鋼の裸使用時に発生する流れ錆の防止および保護性さび形成までに見られる色調ムラの軽減と期間短縮を達成する耐候性鋼用表面処理剤「イ-ラス (e-RUS®)」を開発した。イ-ラス処理は、着実に保護性さびを形成させるために、処理膜中に保護性さびの核を分散させ、かつ水や酸素の透過性が高い樹脂を選定することにより、早期の保護性さび形成を実現した。さらに、クロムや鉛などの原料を使用しない環境調和タイプの処理剤でありながら、再処理不要による LCC 低減効果や塩分透過抑制機能、プレコ-ト材による前処理工程の簡略化などの機能を有している。本報では、イ-ラス処理の概要と曝露性能について報告する。

Synopsis:

A new surface treatment called “e-RUS®” was developed for weathering steels to prevent the outflow of rusty Fe-ion solution and shorten the period of uneven color change during protective rust formation. In the “e-RUS” treatment, the early formation of protective rust is encouraged by supplying the nuclei of protective rust to the steel surface and adopting a resin coating material with water and oxygen of high permeability. The new treatment is environment-friendly as it uses no chromium or lead compounds. The treatment also reduces life cycle cost because it eliminates the need for re-treatment. As other features, “e-RUS” has high resistance to chloride ion permeation, and the treatment process itself is simple, involving a pre-coated under-layer which is applied directly to the steel. This paper presents an outline of the “e-RUS” treatment and describes the exposure characteristics of weathering steel treated with “e-RUS”.

1 緒 言

耐候性鋼は大気腐食環境において長期間使用することによって、鋼材防食性を有するさび層いわゆる保護性さびを形成する。この保護性さびの効果により、耐候性鋼を使用した構造物は、構造用鋼材としての強度を保持するための再防食処理（再塗装など）が不要となり、LCC (life cycle cost) 低減が達成される¹⁾。

近年、橋梁などの鋼構造物では、LCC 低減の要求から耐候性鋼の使用が年々増加している²⁾。しかし耐候性鋼の裸使用は、「曝露初期に発生する流れ錆による周辺環境の汚染」や「保護性さびが形成されるまでのさび色調変化および不均一さびの生成による外観不良」などが問題となる場合があり、これらを改善する方法としてさび安定化処理がしばしば採用される³⁾。

さび安定化処理の機能としては、周辺環境および適用した構造物の外観を損ねることなく、最終的に到達する保護性さび状態を達成することである。しかし、さび安定化処理膜自体の経年による色調

変化を考えると、保護性さび状態を早期に実現することが望ましいと考えられ、鉄の自然なさびを人工的に早く作る技術が過去いろいろと試行されてきたが、実用化にはいたっていない⁴⁾。従来さび安定化処理の多くは、長期にわたって処理皮膜を残存させて流れ錆を防止し、処理膜下で長い時間をかけて保護性さびを形成させる方法³⁻⁶⁾である。ところが近年、耐候性鋼で形成される保護性さびの研究が進み、その本質や特徴が解明されつつあり⁷⁻⁹⁾、人工的に保護性さびを形成させる技術開発も進められている^{10,11)}。

塗料などの表面処理分野では、グリ-ン購入法¹²⁾に代表される環境保全を目的とした法律への対応が望まれている中、従来さび安定化処理では、流れ錆防止やさびの緻密化のためにクロム化合物などの環境負荷の大きい重金属化合物を使用している場合が多い。

そこで、処理剤中に環境負荷の大きいクロム化合物や鉛化合物を含有せず、保護性さびを優先的に形成させることによって、流れ錆を発生することなく曝露初期から長期にわたり色調が安定である表面処理剤「イ-ラス (e-RUS®)」を開発した。

本報では、イ-ラスの開発コンセプトを述べるとともに、耐流れ錆性や早期保護性さび形成機能などの曝露性能について報告する。

* 平成14年10月21日原稿受付

2 耐候性鋼用の表面処理剤に求められる特性

耐候性鋼材を使用する最大の目的は LCC の低減である。そこで、耐候性鋼に適用する表面処理剤には、LCC 低減効果を持続しつつ耐候性鋼における問題点の改善または性能の向上が求められる。この時要求される特性として以下が考えられる。

- (1) LCC 低減効果を発揮するために、再処理が不要である。
- (2) 流れ錆によって周辺環境を汚染しない。
- (3) 構造物の色調変化が少ない。
- (4) 部位による色ムラが少なく、全体的に均一な外観を呈する。
- (5) 特殊工程や特殊設備が不要であり、従来の設備（塗装設備など）や工程で処理できる。
- (6) クロム化合物や鉛化合物などの環境負荷の大きい薬剤を含有していない。

このような要求特性をすべて満足する表面処理剤として開発されたのが、耐候性鋼用保護性さび形成促進処理剤「イ-ラス」である。

3 「イ-ラス」の特性

従来のさび安定化処理では、保護性さび中に存在する Cr, Cu, P などの化合物を処理膜中に添加することにより、保護性さびの形成を促すものであった³⁾。これに対して、イ-ラスにおける保護性さび形成機構は、従来と異なるまったく新しい方法を採用している。Fig. 1 にイ-ラスにおける保護性さび形成機構を模式図で示した。イ-ラスでは保護性さびの核（以下、人工保護性さび）を処理膜中に分散させることにより優先的に保護性さびを形成させる。これはさびが形成される環境において、 α -FeOOH または γ -FeOOH などのさび粒子が存在するとそれらがさびの核となり、添加したさびと同質のさびが形成されやすくなる現象^{13,14)}を利用したものである。保護性さびを優先して形成するためには、処理膜に添加する人工さびは保護性さびと同等のさびを採用すべきである。

Table 1 に人工保護性さびおよび田圃環境に 16 年間曝露した耐候性鋼に形成されたさびの組成分析結果を示した。分析は ZnO を内部標準物質とした X 線回折定量分析法¹⁵⁾による。人工保護性さびは、 β -FeOOH, γ -FeOOH および Fe_3O_4 を含有せず、保護性さびの成分¹⁶⁾である X 線の非晶質さびと α -FeOOH から構成され、その組成比も田圃環境に 16 年曝露した保護性さびと同等である。

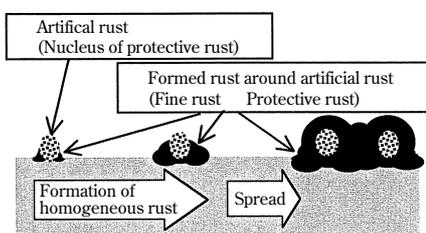


Fig. 1 Protective rust formation system by artificial rust in e-RUS treatment

Table 1 Composition of artificial rust used for e-RUS treatment

	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe_3O_4	Amorphous*
Artificial rust	22.0	0.0	0.0	0.0	78.0
Protective rust**	20.8	3.9	9.5	2.3	63.4

*Amorphous = (Rust weight) - (α -FeOOH) - (β -FeOOH) - (γ -FeOOH) - (Fe_3O_4)

**The rust formed on bare weathering steel exposed to rural environment for 16 years

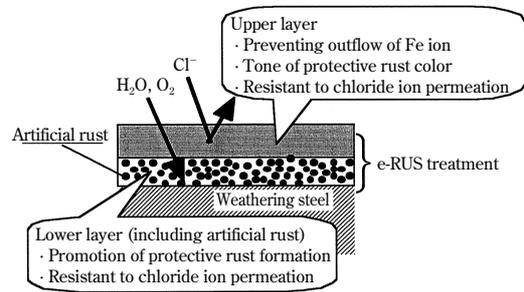


Fig. 2 Cross sectional illustration of e-RUS treated weathering steel

イ-ラス処理材では、処理膜の劣化より早く保護性さびを形成する。この早期さび形成反応を起こすため、イ-ラス処理膜で使用する樹脂は水透過性の高いブチラ-ル樹脂を採用し、保護性さび形成に有効な腐食因子である水・酸素を透過させる。さらに、処理皮膜中にモリブデン酸塩を添加することによりカチオン透過性皮膜¹⁷⁾とし、保護性さび形成に有害な塩素イオン¹⁸⁾を電気的に透過しにくい構造とした。

Fig. 2 にイ-ラス処理膜の機能について示した。下層処理膜は、添加した人工保護性さびにより保護性さびの発錆を促進する。そして、微細で均一に塗布された人工保護性さびは、鋼板上の局部的環境の差による発錆ムラを抑え、保護性さび形成の均一性を高める。上層処理膜は、流れ錆防止と長期色調安定化に寄与する。 Cl^- の鋼面への透過を抑制するモリブデン酸塩は下層と上層に添加し、処理膜ばかりでなくモリブデン酸含有のさび層を形成させることにより、耐塩分特性の向上を図った。これらの効果により、飛来塩分が多い環境においても、腐食が起こる鋼面は保護性さびが形成されやすい環境となる。ただし、風化による処理膜の消失後は、処理膜からのモリブデン酸塩の供給がなくなり、その効果も消失するため、飛来塩分が多い環境に適用する場合には、耐塩分特性に優れた保護性さびを形成する海浜耐候性鋼（たとえば、極低 C-2.5%Ni 鋼⁹⁾）との併用が効果的で、これにより長期にわたる良好な防食機能を得ることができる。

4 「イ-ラス」の処理方法

イ-ラスは通常のプライマ-処理と同様にエアレススプレ-、エアスプレ-、刷毛塗りによる処理が可能で、工場塗装、現場塗装とも容易である。さらには、厚板工場において事前にイ-ラス下層処理を施したプレコ-ト鋼材の提供も可能である。イ-ラス処理剤、塗布条件、色調および処理工程は次のとおりである。

4.1 処理剤

イ-ラス処理は 2 層構造をしており、処理剤もイ-ラス下層処理剤とイ-ラス上層処理剤に分けられている。ともに、2 液混合タイプであり、混合比は主剤：添加剤が 8：2 である。シンナ- はイ-ラス専用シンナ- を使い、エアレススプレ- の場合、約 20% 希釈が基本である。

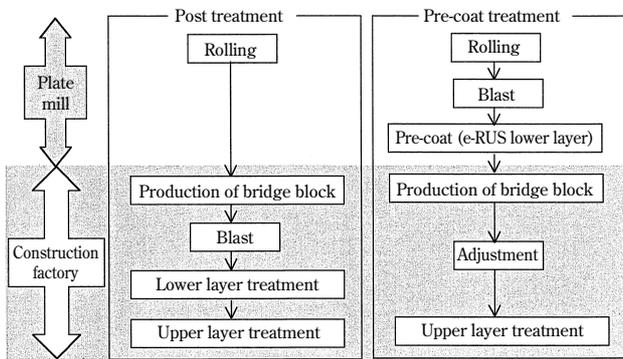


Fig. 3 e-RUS treatment method

4.2 塗布条件

塗布条件は、常温乾燥型塗料と同じである。標準膜厚は下層が15μmであり、上層は20μmである。

4.3 色調

イ-ラスの色調は、下層が黒色で上層が茶褐色が標準である。ただし、耐候性鋼の保護性さびの色調は、使用する環境により若干異なるので、意匠性を重視する場合には、上層を茶褐色をベースとした黒味または赤みを帯びた色調とすることもできる。

4.4 処理工程

Fig. 3 にイ-ラス処理する橋梁の代表的な処理工程を示した。イ-ラスの処理工程には、現行のさび安定化処理で一般的に行われている全工程を橋梁製作工場で行うものとイ-ラス下層のみを厚板工場にて行い、イ-ラス上層処理を橋梁製作工場にて行うプレコートタイプがある。

イ-ラス処理では、通常のさび安定化処理や塗装と同様に、鋼材に固着している黒皮や密着性の悪い剥離さびなどを除去する前処理が必要である。前処理方法としては、ショットブラストやサンドブラストなどのブラスト処理 (Sa2.5 相当) を行う。

橋梁製作工場での処理の場合には、橋梁の仮組み後に前記前処理を行い、イ-ラス処理を行う。これに対して、厚板工場でのイ-ラス下層プレコート処理材を適用する場合には、ブロック製造時の溶接部位の事前剥離作業や運搬・移動時の傷部などへの補修が必要であるが、橋梁製作工場ではブラスト処理を省略できる利点がある。その後、仕上げ処理としてイ-ラス上層処理を行うため未補修部と補修部の外観の違いはなく、全工程を橋梁製作工場で処理する場合と同等の均一な外観が得られる。

5 「イ-ラス」の曝露性能

5.1 大気曝露による外観の経年変化

Table 2 に示す耐候性鋼 (JIS-SMA) および海浜耐候性鋼 (極低 C-

Table 2 Chemical compositions of weathering steel

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
Conventional weathering steel	0.10	0.30	1.00	0.010	0.003	0.35	0.15	0.50
New weathering steel for coastal use	0.02	0.30	1.02	0.009	0.003	0.38	2.67	—

Exposure spot	Treatment	Exposure period			
		Before exposure	6 months	1 year	2 years
Rural area*	Without treatment (Bare)				
	e-RUS treatment				
Seaside area**	e-RUS treatment				

* Use of conventional JIS-weathering steel
 ** Use of new weathering steel for coastal use



Photo 1 Surface appearance of exposed samples in rural and seaside areas

2.5%Ni) にイ-ラス処理を施し、以下の環境に2年間曝露した。

田園環境：倉敷市中庄 (離岸距離 13 km) / 飛来塩分 0.015 mdd
 海浜環境：倉敷市水島 (離岸距離 5 m) / 飛来塩分 0.29 mdd

(mdd: mg/dm²/day)

Photo 1 にその外観変化を示した。耐候性鋼の裸材は、曝露6ヶ月後には鉄面の銀白色から赤茶色になり、曝露2年後になると少し黒味を帯びた茶色に変化した。一方、イ-ラス処理した耐候性鋼材は、曝露前すでに長期保護性さびの色調である茶褐色をしているが、曝露初期段階で一時的に曇りがかかったような外観となった。これは、処理膜下での腐食進行によって一時的に起こる現象で、さびの形成がさらに進むと保護性さびの形成により、茶褐色の色調に戻った。この後は、さらなる保護性さびの形成により長期にわたって保護性さび色調が保持される。このように、イ-ラス処理材では保護性さびが早期に均一に形成されるため大きな色調変化がなく、一定した色調が長期間安定して保たれる。

イ-ラス処理を施した海浜耐候性鋼を海浜環境に曝露した場合でも大きな色調変化がなく、一定した色調を保持することを確認した。

5.2 板厚減少量の経時変化

Fig. 4 に田園環境および海浜環境に曝露した時の板厚減少量の経時変化を示した。いずれの環境においても、裸材に比べイ-ラス処理材では腐食量が低下していた。一般的に、さび安定化処理などの表面処理は、腐食因子の透過を抑制するため、鋼材の腐食速度は低

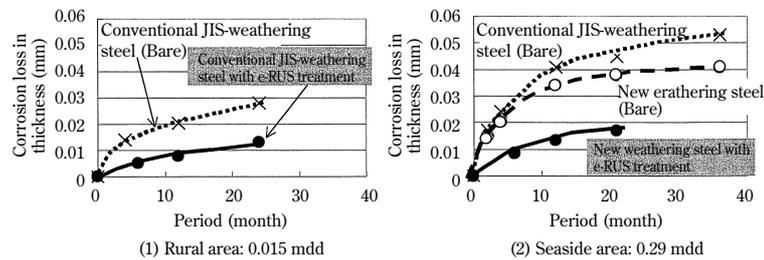


Fig. 4 Corrosion loss in thickness vs. period curves

下し保護性さび形成も同時に抑制されてしまう。このため、従来型のさび安定化処理では、曝露 15 年以上経過しても処理膜下でさびの形成が認められないという報告もある²⁰⁾。イ-ラス処理材では、曝露初期段階から処理膜下において鋼材の発錆が起こり、先に述べた人工保護性さびの機能により優先的に保護性さびが形成されるため腐食速度は初期も含め経年で低下する。言いかえと、イ-ラス処理材では裸材で観察される防食性向上に寄与しない流れ錆や活性さびの生成が抑制されるため、鋼材の腐食損失が最小化され、長期でも裸材よりも少ない腐食量となる。

上述の海浜環境では従来の耐候性鋼の使用は禁じられており、海浜耐候性鋼を使用すべきであるが、イ-ラス処理した場合には流れ錆防止と活性さび形成抑制効果によって腐食量の低減が可能であることが確認された。

5.3 大気曝露で生成したさび組成

海浜地域に 1 年間曝露したイ-ラス処理材を塩化メチレンに浸漬し、超音波洗浄とブラッシングによりイ-ラス処理膜を除去して、大気曝露により生成したさびを鋼材に残存させ、X 線回折法によりさびの同定を行った。比較として同環境、同期間の裸材で形成されたさびについて調査した。

Fig. 5 に測定した X 線回折チャ-トを示す。裸材では γ -FeOOH 主体のさびが生成し、塩分存在環境で形成される β -FeOOH も確認された。一方、イ-ラス処理材では γ -FeOOH や β -FeOOH の形成は抑制され、保護性さびの構成成分である α -FeOOH が形成された。また、 α -FeOOH 回折ピークの半価巾が広く、結晶性の低い微細なさびが形成されていることが示唆された。さらに形成されたさびを X 線回折定量分析法¹⁵⁾により調査した結果、X 線の非晶質さびが多く含有されていることが確認された。つまり、イ-ラス処理材において大気曝露で形成されたさびは、保護性さび成分である X 線の非晶質さびと α -FeOOH から構成されていることが分かった。

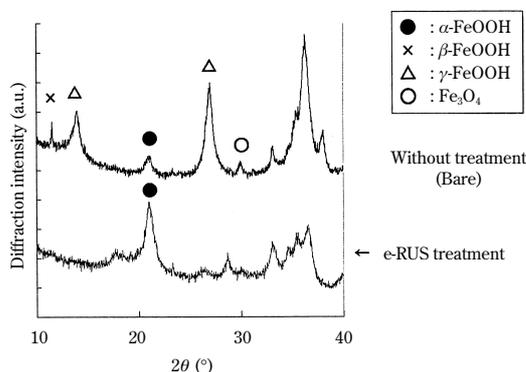


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the rusts formed on weathering steels with and without e-RUS treatment exposed in seaside area for 1 year

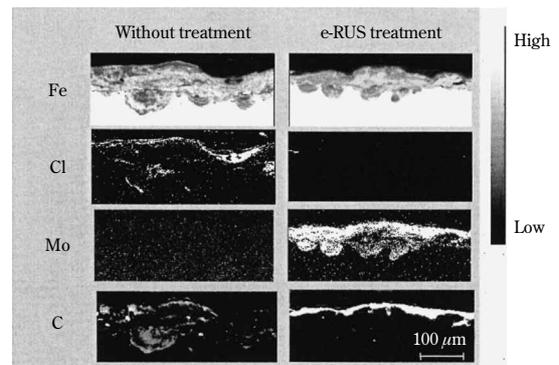


Fig. 6 Elemental mapping of cross section of rust layer on weathering steels with and without e-RUS treatment exposed in seaside area for 1 year

5.4 耐塩分特性 (塩分不透過機能)

海浜環境に 1 年間曝露したイ-ラス処理材および裸材の断面 EPMA 分析を行った。特に、さび層への Cl の分布状態を比較し、イ-ラス処理による塩分の不透過機能を評価した。

Fig. 6 に EPMA 調査結果を示した。Fe と C の分析結果より、イ-ラス処理材では処理膜が残存しており、処理膜下にさびが形成されていることが分かる。また、裸材では Cl がさび層中に存在しており、鋼面に塩分が透過しているのに対して、イ-ラス処理材では処理膜およびさび層中に Cl が存在せず、イ-ラス処理の塩分不透過機能が立証された。さらに、この機能を発揮させるために処理膜中に添加した Mo は、さび層にも分散しており、さび層自体も塩分不透過機能を有していると考えられる。

5.6 耐流れ錆性

模擬橋梁体を製作し、各部位の腐食状況を調査するとともに桁下に石膏板 (流れ錆捕獲板) を設置し流れ錆の発生状況を調査した。Photo 2 に海浜耐候性鋼 (極低 C-2.5Ni) にイ-ラス処理した場合の海浜曝露 2 年後の模擬橋梁体と流れ錆捕獲板の外観を示した。イ-ラス処理した場合、全体的に茶褐色の外観を呈しており、各部位で層状剝離さびや異常さびの発生は見られず良好な外観であった。また、裸材の模擬橋梁体に設置した流れ錆捕獲板には、流れ錆が赤茶色に着色しているが、イ-ラス処理した場合には、流れ錆による着色がなかった。

さらに、模擬橋梁体の各部位におけるさび発生状況を確認するために表面拡大写真を Photo 3 に示した。海浜環境ではあるが耐塩分特性に優れた海浜耐候性鋼を用いているため裸使用でも、目視によるさびの大きさは 5 mm 以下であり良好なさび²⁾が形成されていた。イ-ラス処理した場合には曝露前の処理面とは異なり、表面にはざらつき感がありさびの発生が確認された。目視によるさびの大

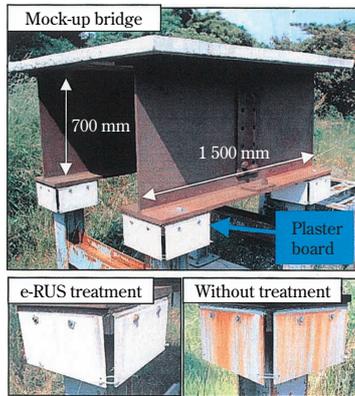


Photo 2 Appearance of rust outflow on plaster board in seaside spot for 2 years



Photo 5 Appearance of e-RUS treatment bridge

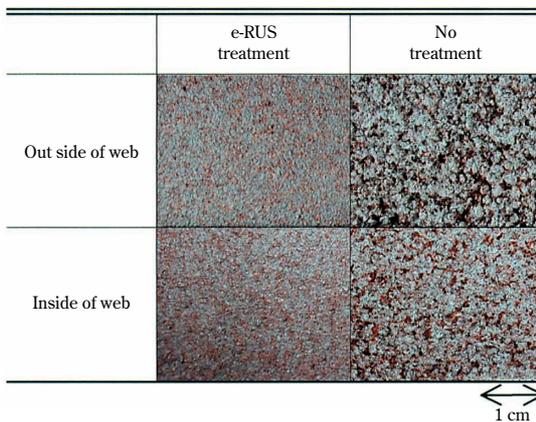


Photo 3 Appearance for mock-up bridge surface exposed in seaside area for 2 years

きさも1mm以下であり、緻密なさびが形成されていた。つまり、イ-ラス処理ではさびを形成しつつ流れ錆を防止していることが立証された。

6 「イ-ラス」の施工例

「イ-ラス」は橋梁を主体とする構造物の表面処理剤として開発し、適用実績を増やしている。最初の適用構造物は、川崎製鉄発祥の地（神戸市中央区）に1999年12月に建造されたモニュメントである。Photo 4 にモニュメントの外観と経年での色調変化を示した。設置場所は、離岸距離約30mと海岸に非常に近くかつ地域住民を含め一般に公開されている公園内であり極めて民家に近い。このため、

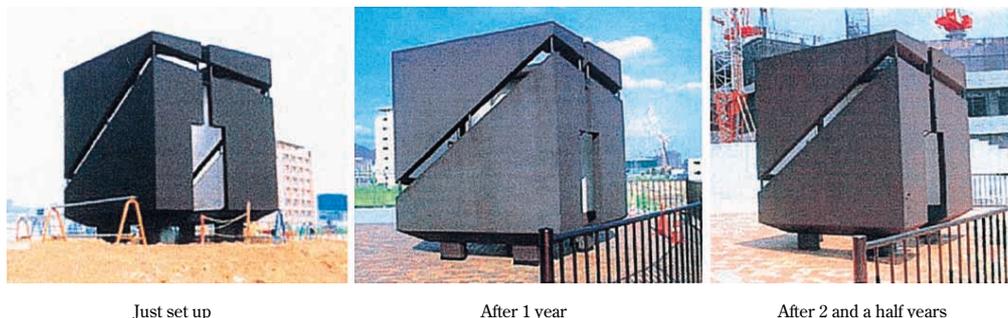


Photo 4 Change of color and tone of Kawasaki Steel monument exposed in a seaside residential area (New weathering steel with e-RUS treatment)

景観対策上、耐塩分特性に優れた海浜耐候性鋼（極低 C-2.5%Ni）のイ-ラス処理を適用した。設置直後から現在まで流れ錆を発生することなく、均一な外観を保っており、3年近く経た現在まで地域住民からの流れ錆汚染や色調不良などの指摘は皆無である。

橋梁へのイ-ラス処理適用は、2002年8月に開始された。この橋梁は、兵庫県加古川市の離岸距離約2kmの地点に建造されている（Photo 5）。飛来塩分の点では穏やかな環境であるが、住宅地に架けられた橋であり、外観を重視するためイ-ラスが適用された。

7 結 言

保護性さびの形成を早期に実現し、流れ錆防止と長期の色調安定化を図る耐候性鋼用表面処理剤「イ-ラス」を開発した。イ-ラス処理の特徴は以下のようにまとめられる。

- (1) 保護性さびの形成を助長する下層処理と流れさび防止と色調安定化を達成する上層処理の2層構造である。
- (2) 下層処理膜への保護性さびの核（人工保護性さび）の添加により、着実に均一な保護性さび形成とその促進を実現する。
- (3) 水透過性能が高いブチラ-ル樹脂の適用により、早期に保護性さびを形成させる。
- (4) モリブデン酸塩の添加により、保護性さび形成に有害な Cl⁻ の透過を抑制する。
- (5) 従来のさび安定化処理と同様の処理方法が可能であり、さらに前処理工程を簡略化できるプレコ-トタイプの製造も可能である。

イ-ラス処理材の大気曝露性能は以下のようにまとめられる。

- (1) 大気曝露 1~2 年という曝露初期段階から処理膜下に保護性さび成分である X 線の非晶質さびと α -FeOOH が主体のさび層が形成した。
- (2) 海浜環境に曝露したイ-ラス処理材において、処理膜およびさび層に Mo が分散されており、Cl⁻ が透過されていないことが確認された。
- (3) イ-ラス処理した模擬橋梁体の海浜環境曝露では、2 年経過後の各部位には、層状剥離さびや異常さびの発生はなく、緻密なさびが形成されており、外観は良好であった。さらに流れ錆性防止効果も確認された。
- (4) 曝露前から保護性さびの色調としたイ-ラス処理材では、大気曝露による大きな色調変化はなかった。
- (5) イ-ラス処理材では、流れ錆による鉄イオンの流失や γ -FeOOH や β -FeOOH などの活性さびの形成が抑制されているため、裸材より腐食量を低減できた。
- (6) 海浜地域への適用では、海浜耐候性鋼 (極低 C-2.5Ni) とイ-ラスを組合せることにより、流れ錆防止および色調安定性向上と長期使用の両立が可能である。

参 考 文 献

- 1) 耐候性鋼技術小委員会 (腐食防食協会技術委員会):「耐候性鋼とさび層の現状と課題」
- 2) (社)鋼材倶楽部,(社)日本橋梁建設協会:「耐候性鋼の橋梁への適用(解説書)」
- 3) 今津 司,栗栖孝雄,中井揚一,久野忠一,石渡正夫,佐藤忠明:川崎製鉄技報,16(1984)2,123-129
- 4) 中川博義,桑邊行正:日本パ-カラライジング技報,(1996)9,76-82
- 5) 宮田志郎,竹村誠洋,古田彰彦,森田健治,松井和幸:NKK 技報,(2000)171,14-20
- 6) (株)ア-ルシ-アイ:「耐候性鋼の表面処理(ラスコ-ル N 処理技術資料)」
- 7) 三澤俊平:ふえらむ,6(2000)5,325-331
- 8) 山下正人,三澤俊平:材料と環境,49(2000),96-98
- 9) 塩谷和彦,谷本 亘,前田千寿子,川端文丸,天野虔一:材料と環境,49(2000),67-71
- 10) 小森 務,京野一章,加藤千昭:材料と環境 2002 講演集,273-276
- 11) 幸 英昭,上村隆之,土井教史,山下正人,三澤俊平:まてりあ,41(2002)1,39-41
- 12) 「国等による環境物品等の調達の推進等に関する法律(平成 12 年法律第 100 号)」
- 13) 木山雅雄:「粉体および粉末冶金」,23(1976)3,81
- 14) 小森 務,京野一章,加藤千昭:材料とプロセス,14(2001)6,1261
- 15) 中山武典,紀平 寛,塩谷和彦,幸 英昭,竹村誠洋,山下正人,西村俊弥:第 132 回腐食防食シンポジウム資料(2001),65-72
- 16) 紀平 寛:第 132 回腐食防食シンポジウム資料(2001),27-36
- 17) 幸 英昭,山下正人,藤原幹男,三澤俊平:材料と環境,47(1998)3,186-192
- 18) 塩谷和彦,山根康義,川端文丸,天野虔一:材料とプロセス,11(1998),1109
- 19) 塩谷和彦,川端文丸,天野虔一:川崎製鉄技報,33(2001)2,97
- 20) 水島和夫,本郷栄次郎:電力中央研究所報告 T01009,(2002. 2)