

今津 司^{*2} 栗栖 孝雄^{*3} 中井 揚一^{*4} 久野 忠一^{*5} 石渡 正夫^{*6} 佐藤 忠明^{*7}

Rust Stabilizing Surface Treatment for Atmospheric Corrosion Resistant Steel (RS-COAT)

Tsukasa Imazu, Takao Kurisu, Yoichi Nakai, Tadakazu Kyuno, Masao Ishiwata, Tadaaki Sato

要旨

構造物のメンテナンスフリーの面から耐候性鋼の無塗装使用が注目されているが、裸使用では初期の流出さび汁による周囲の汚染や一様に安定さびができるまでの外観不良が問題とされることがある。そこで初期さび汁の流出を防止し、かつ、安定化に至るまでの外観を改良しつつ安定さびを形成させるさび安定化処理「RS コート」を開発した。

RS コートは、さび生成に必要な水、酸素を適度に鋼面へ供給し、流出さびを抑制した。鋼面では安定さび層が形成されていた。また、RS コートは、海塩粒子などの腐食性物質のバリヤとしての機能も兼ね備えていた。裸使用の場合よりも安定さびの形成は遅れるが、裸使用の際の問題を解決した安価なさび安定化処理である。

Synopsis:

It is well-known that atmospheric corrosion resistant steel gives beautiful rust appearance, which has been formed during long period exposure. In initial exposure, however, its rust sometimes pollutes surrounding structures, flies itself in all directions and gives uneven appearance. RS-COAT has been developed to improve the above-mentioned weak points for the purpose of increasing the maintenance-free period of atmospheric corrosion resistant steel. On the basis of the investigation by coating and long period exposure tests, it is found that RS-COAT has the following beneficial characteristics.

- (1) Controlling corrosion rate at a low level as a result of moderately supplying such corrosive agents as O_2 or H_2O to steel surface.
- (2) Preventing the out flow of Fe ion.
- (3) Keeping a fairly good appearance until the rust has been stabilized.
- (4) Acting as barrier and trapping layer against such corrosive agents as Cl or SO_x .
- (5) Economical one coating process.

RS-COAT has successfully been used for such structures as roofs, bridges and walls.

1 はじめに

耐候性鋼は、P, Cu, Ni, Cr などの耐候性に有効な合金元素を少量含有する低合金鋼である。耐候性鋼の特徴は、数年間で暗褐色の「安定さび」と呼ばれるさび層を形成すると、以後の腐食速度がきわめて小さくなることである。さびの色調は、降雨、露などによる濡れと、日照、風などによる乾燥の適度な繰り返しを受けることにより、黄褐色、赤褐色と変化し、数年で暗褐色となる。暗褐色の安定さびは大部分が非晶質で形成され、この層が大気中から侵入する腐食性物質のバリヤとなり、以後の腐食を抑制する。“さびでさびを制す”といわれるゆえんである。

最近、構造物のメンテナンスフリーの面から、耐候性鋼の無塗装使用が橋梁、建築などで注目されている。耐候性鋼の表面を黒皮あるいはブラストのままで用いる裸使用は、経済的には優れているが、初期の段階において、浮きさびの飛散やさび汁の流出により、周囲のコンクリートなどを汚染することがあり、また、一様に安定さびが生成するまでの美観が問題となることがある。

この問題を解決するため、一般に「さび安定化処理²⁾」と呼ばれる表面処理法が用いられている。耐候性鋼裸使用の際に生じるさび汁の流出と浮きさびの飛散を防ぎ、かつ安定化にいたるまでの外観を改良しつつ、安定さびを形成させ、裸使用に準じる経済効果を実現することを目的とした処理がさび安定化処理である。

著者らは、このさび安定化処理として、「RS コート」を開発した。RS コートは、1 コートタイプで、優れた施工性と経済性を有し、また、大気暴露試験により長期性能が確認されている。さらに、実構造物への適用においても好結果が得られている。本報では、RS コートの特徴および性能について紹介する。

2 RS コートの特性

RS コートでは、さび安定化に有効な種々の顔料を含有するウレタン樹脂系の特殊塗料を用いる。それぞれのビヒクルおよび顔料は Fig. 1 に示すような効果を有すると考えられている。

リン酸第二銅、硫酸バリウム、クロム酸亜鉛などの顔料は、鋼面の pH を下げ、ウレタン樹脂で被覆された条件下での鋼の溶解を

* 1 昭和59年3月2日原稿受付

* 2 技術研究所第3研究部腐食防食研究室

* 3 技術研究所第3研究部腐食防食研究室主任研究員(課長)・理博

* 4 技術研究所第3研究部腐食防食研究室室長(課長)

* 5 技術本部製鋼材技術部製鋼鋼材技術室主査(課長)

* 6 エンジニアリング事業部土木技術部建材技術室主査(部長補)

* 7 関西ペイント(株)技術研究所副所長兼基礎第1担当課長

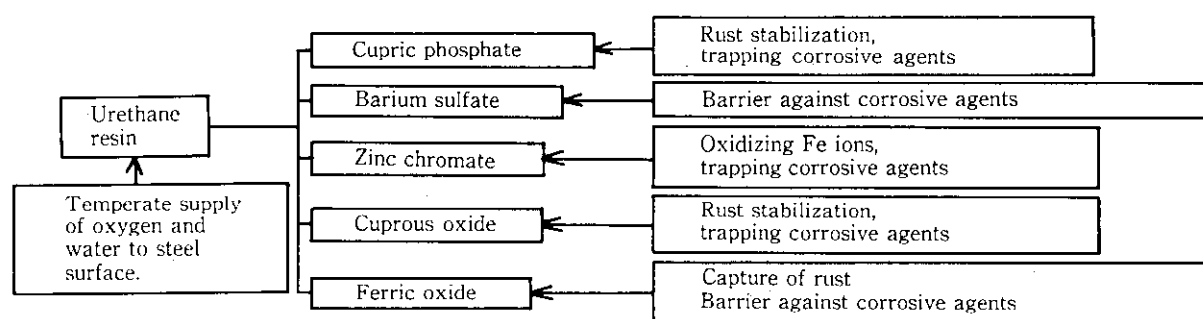


Fig. 1 Chemical composition of RS-COAT and their effects

促進し、さびの早期安定化に寄与する³⁾。酸化鉄はさび屑と同じ物質をあらかじめビヒクルに補足する意味である。ベンガラ等は調色剤である。処理被膜中の顔料体積率は 40~60% である。この特殊塗料をブラストまたは酸洗により除錆した耐候性鋼表面に 1 回の塗布作業により、40~50 μm の厚さに塗布する。

ビヒクルのウレタン樹脂は、通気性、通水性に富んだ多孔質なものであるため、耐候性鋼の表面に安定さびが形成するまで適度の水と酸素を鋼表面に供給する。その結果、裸使用のときより安定さびの形成は遅くなるが、ビヒクルおよび顔料の作用により、溶出した鉄イオンのほとんどが鋼表面あるいは処理被膜中にさびとなって残存する。このことにより、さび汁の流出、浮きさびの飛散はほとんどなくなる。しかも数年程度は通常の塗膜と同様の美観を保持する意匠的效果を有している。時間の経過とともに処理被膜とさびが混在する外観となり、最終的には安定さびが全面を覆うようになる。この全面さびまでの移行段階においては、処理被膜の色調がさび色系であるため、処理被膜とさびの混在状況はあまり目立たない。また、RS コートは、1 回の塗布作業ですむため、施工性、経済性に優れている。

3 RS コートの適用鋼材

RS コートは裸使用で問題となることが多い初期のさび汁による汚染の防止を主目的としているが、鋼材の耐候性が優れているほど

処理被膜の流出さび防止効果が大きく、また、被膜下で安定さび層が形成されやすい。したがって、RS コートを適用する場合でも、裸使用と同様に耐候性の優れた鋼材を使用することが必要である。RS コート適用鋼材として推奨される耐候性鋼を Table 1 に示す。

JIS G 3114「溶接構造用耐候性熱間圧延鋼材」では、無塗装用のもの(例えば、SMA 50AW)と塗装用のもの(例えば SMA 50AP)が制定されている。このうち塗装用のもの(当社規格では、River Ten 50A など)には、耐候性に有効な成分の量が比較的低いものも含まれ、RS コートを適用する鋼材としては、耐候性が十分であるとはいいがたい場合がある。しかし、内陸地で亜硫酸ガス、海塩粒子などの影響の少ない地域では、水がたまるなどの悪条件がなければ低成分系でもさびは安定化するので、塗装使用のものも RS コート用鋼材としての使用が可能である。

RS コートは、厚板、形鋼に適用されるほか、建築用として、屋根、外装などの薄板にも適用される。この場合の鋼材としては、JIS G 3125「高耐候性圧延鋼材」の SPA-H, SPA-C (当社規格 River Ten R) が最適である。

4 RS コートの処理方法

RS コートは通常の塗料と同様にエアレススプレー、エアスプレー、刷毛塗りによる塗装が可能で、工場塗装、現地塗装とも容易である。塗装機器は通常の塗料と同様のものが使用できる。RS コートの処理剤、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

RS コートは、3 液型ウレタン樹脂塗料である。混合比は主剤 100、添加剤 4、硬化剤 2 である。荷姿は 20 kg セットと 4 kg セットがある。

4.2 塗布条件

塗布条件は、一般の常温乾燥型塗料と同様である。標準膜厚は 40~50 μm (ウェット膜厚 120~150 μm) であり、1 回塗りで行う。

4.3 色調

RS コートの色調はチョコレート色が標準である。ただし、耐候性鋼の安定さびの色調は、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は、チョコレート色をベースに赤味あるいは黒味を帯びた色調とすることもできる。

4.4 処理工程

厚板(橋梁など)および薄板(建築など)における処理工程を、Fig. 2 に示す。原則として、処理は工場で行い、補修のみを現地

Table 1 Suitable grades of atmospheric corrosion resistant steels for RS-COAT coating

Type	Kawasaki steel corporation's designation	Corresponding JIS designation
Superior atmospheric corrosion resistant steels	River Ten R	SPA-H, SPA-C
	River Ten 50M	—
	River Ten E41A	SMA 41AW
	River Ten E41B	SMA 41BW
Atmospheric corrosion resistant steels for welded structures (for unpainted use)	River Ten E41C	SMA 41CW
	River Ten E50A	SMA 50AW
	River Ten E50B	SMA 50BW
	River Ten E50C	SMA 50CW
	River Ten E58	SMA 58W
	F10TW	—
Atmospheric corrosion resistant high tension bolt	F10TW	—

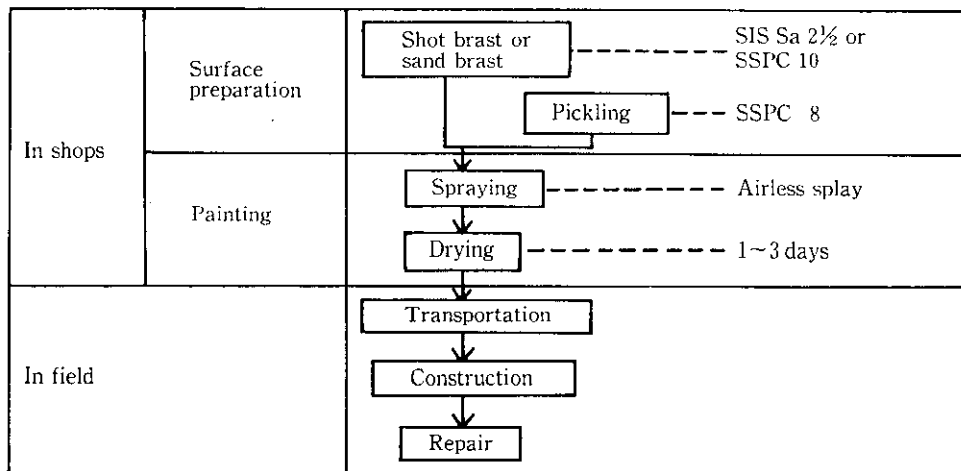


Fig. 2 Coating process of RS-COAT

で行う。

5 RS コートの性能

昭和53年3月より、RS コート処理材の大気暴露試験を行っている。5年経過時のRS コートの諸性能は次のとおりである。

5.1 外 観

5.1.1 標準材

千葉県内の臨海工業地帯、工業地帯および田園地帯における5年経過時のRS コート処理材（標準材）および裸鋼材の外観をPhoto 1に示す。使用した耐候性鋼はRiver Ten R (0.09% P—0.3% Cu—0.2% Ni—0.5% Cr) である。

RS コート処理材は、2年目まではどの地帯においても発錆はほとんど認められなかった。腐食性の厳しい臨海工業地帯では、3年目ごろから点錆びが散在し始め、ゆっくりと点錆び量が増加していた。5年目ではほぼ全面に発錆が認められ、ほぼ均一な暗褐色を呈

し、処理被膜下にさびが形成されていることがうかがえた。工業地帯および田園地帯では、3年目でも点錆びの数は少なく、5年目でわずかな点錆びが発生しただけであった。

RS コート処理材は、いずれの地帯においても急激にさびが発生するようなことがなく、色調の変化やさびの発生は非常に緩慢で、5年間は美観を保持していた。さらに暴露期間が長くなるとともに、点錆び数およびさび面積の増大が漸次進行し、次第に全面安定さびの状態へ移行すると推察される。

5.1.2 素地調整および被膜厚さの影響

ショットブラスト、サンドブラストおよび酸洗の3種の素地調整を行い、それぞれに20μm、40μm、60μmのRS コートを塗布した試験材を臨海工業地帯、工業地帯および田園地帯に4年間大気暴露し、素地調整および被膜厚さの影響を調査した。

素地調整については、いずれの地帯でも色調の変化やさびの発生状況はほとんど同じであり、素地調整の影響は小さかった。

この臨海工業地帯における被膜厚さの影響については、点錆び発生までの時間の差が顕著に現れた。すなわち、被膜厚さ20μmで

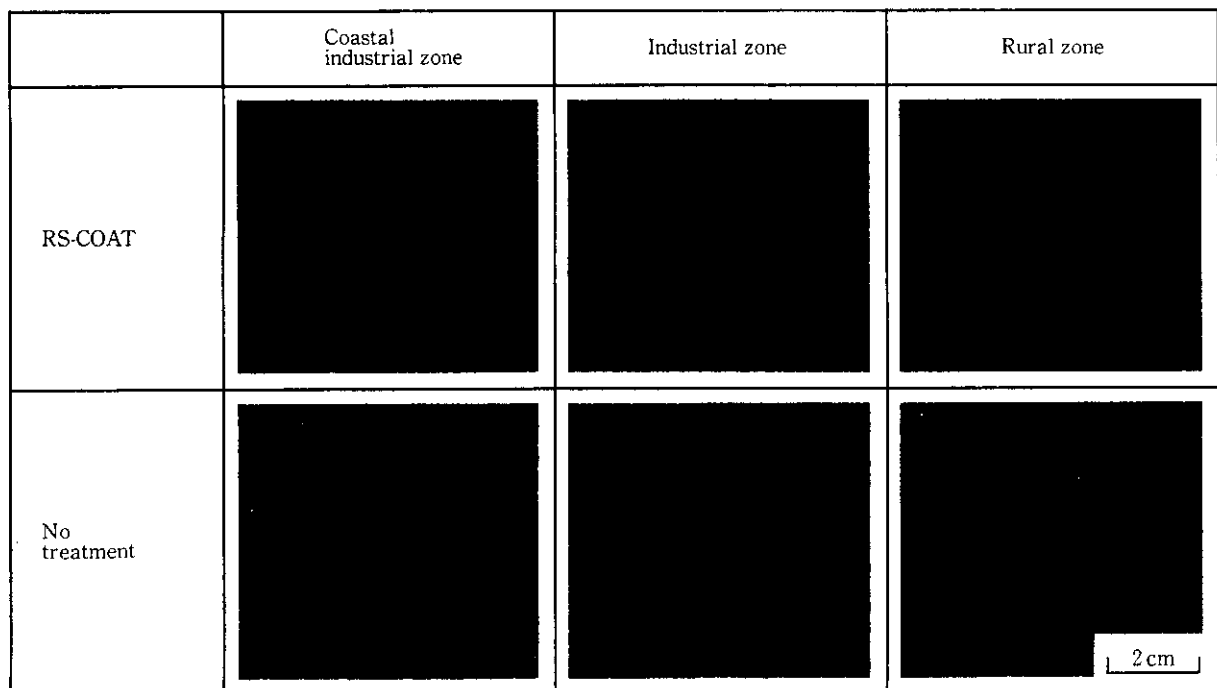


Photo 1 Appearance of specimens after 5 years exposure

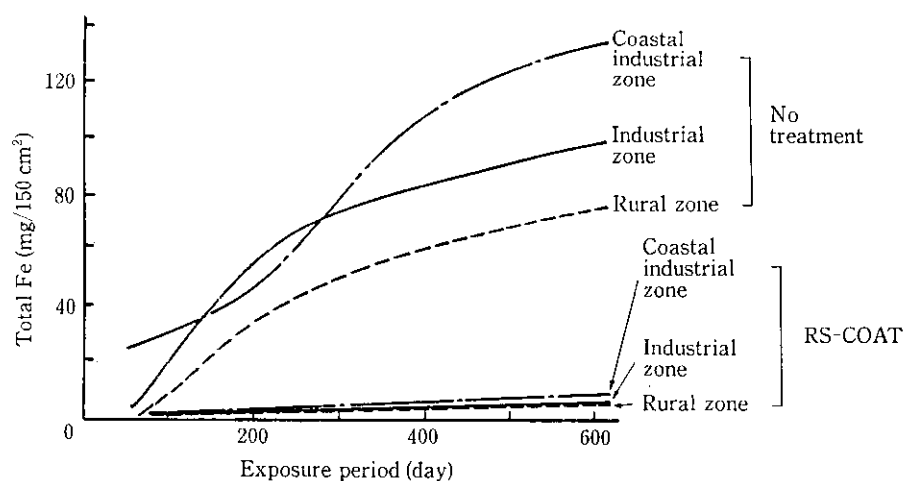


Fig. 3 Accumulated amount of Fe outflowing from specimen

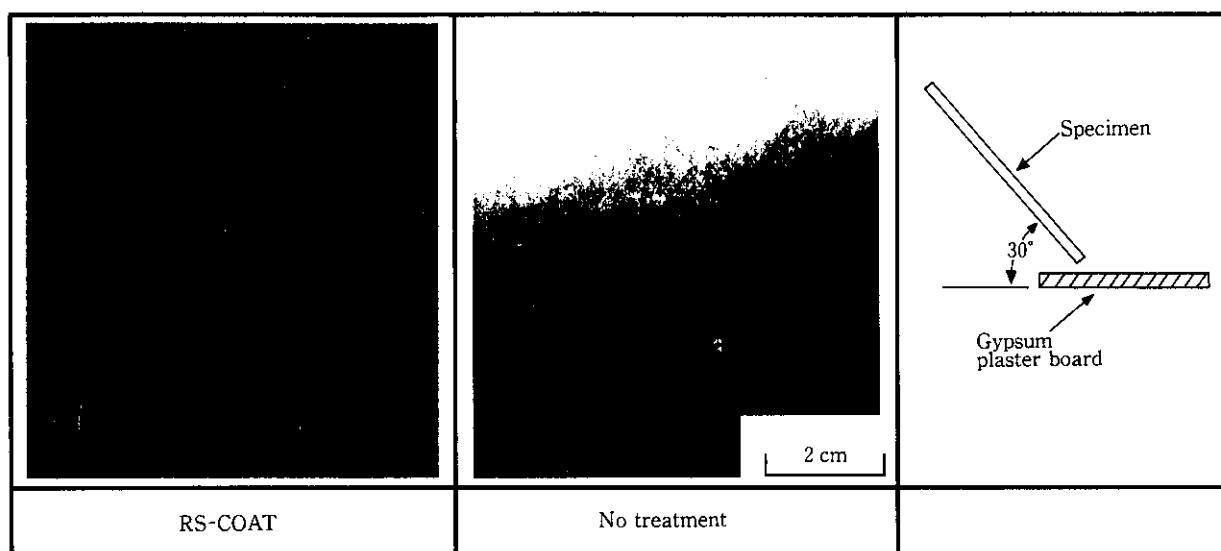


Photo 2 Appearance of rust outflow on gypsum plaster board after 5 years exposure

は約1年で点さび発生が認められたのに対し、 $40\mu\text{m}$ になると約1年半で発生が認められた。 $20\mu\text{m}$ の場合は、鋼表面への水、酸素などの腐食性物質の供給が多いため、短時間で点さびが発生し、ごくわずかの流出さびが認められた。また、点さびの発生および外観の色調変化が早かった。被膜厚さ $60\mu\text{m}$ では、約2年で点さび発生が認められ、点さびの発生速度は $20\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ よりかなり遅れていた。したがって、外観は4年経過後もあまり変化がなかった。

5.2 流出さび防止効果

RSコート処理材および裸鋼材を大気暴露し、これらの試験片から流出する雨水を採取し、雨水に含まれる鉄分を分析した。また、RSコート処理材の下に石膏ボードを置き、流出したさび汁による汚染を調査した。雨水中の鉄分の分析結果をFig. 3に、さび汁による石膏ボードの汚染状況をPhoto 2に示す。

Fig. 3から明らかのように、臨海工業地帯、工業地帯、田園地帯とも、RSコート処理材からの流出鉄分は、裸鋼材の10分の1以下であり、石膏ボードのさび汁による汚染は5年目までほとんど認められなかった。これらのことから、RSコート流出さび防止効果は十分であることが確認できた。

5.3 安定さびの形成

耐候性鋼と普通鋼のさび層の構造は模式的にFig. 4のように考えられている⁹⁾。

耐候性鋼の初期さびは、普通鋼と同様に、水、酸素などの腐食性物質を透過しやすく、さびの保護性は不完全である⁹⁾。腐食がさらに進行すると、さび外層に FeOOH などの結晶質層、内層には、Cu, Cr, Pなどを含む密な非晶質層が連続的に形成する。この連続的な非晶質さび層は、水や酸素を透過しにくいため、腐食反応が抑制されるという考え方が一般的である。今回の観察では、上記の考え方にしたがって、さび層のクラック、非晶質層の有無、存在位置および連続性などを安定さび形成の判断基準とした。

5.3.1 SEMおよび偏光顕微鏡による観察

臨海工業地帯に5年間大気暴露したRSコート処理材およびウォッシュプライマー塗布材のSEMおよび偏光顕微鏡による表面および断面観察結果をPhoto 3, 4に示す。

ウォッシュプライマー塗布材では、塗膜表面の全面に大きなクラックがあり、塗膜下で発生した黄褐色のさびが塗膜表面に噴出していた。RSコート処理材には、クラック、ふくれ、はく離などの塗

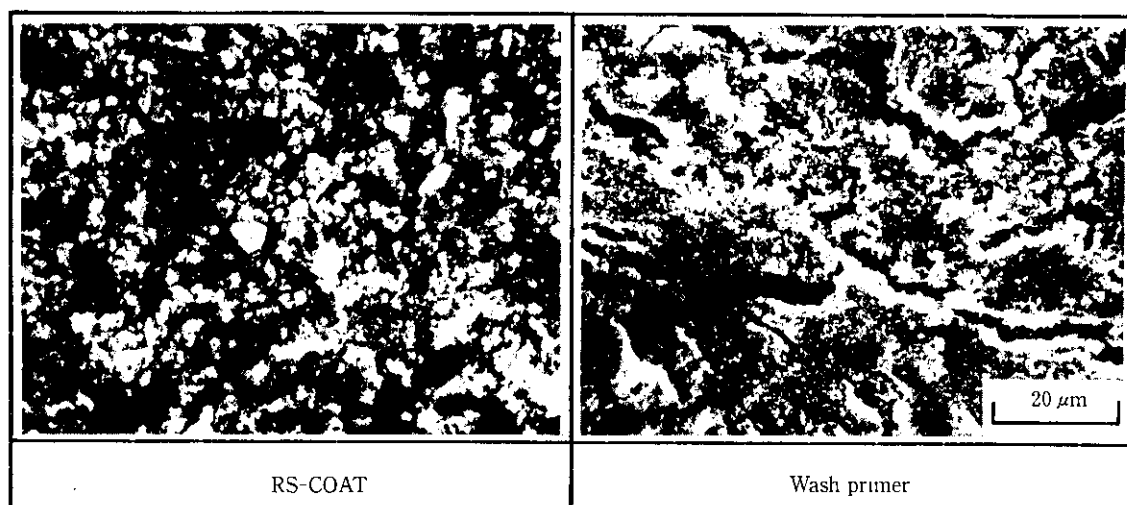


Photo 3 Surface of paint films on steels after 5 years exposure in coastal industrial zone

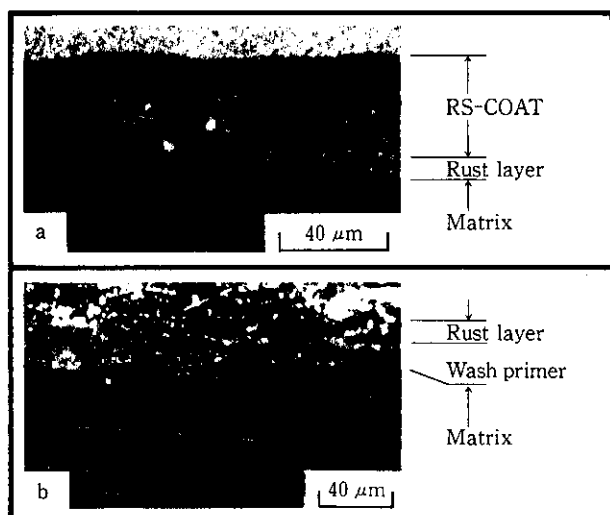


Photo 4 Polarized light microscopic observation of cross section of paint films on steel after 5 years exposure in coastal industrial zone

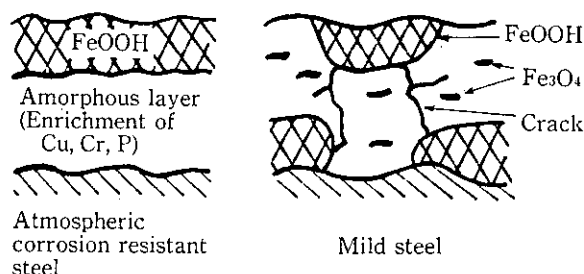


Fig. 4 Scheme of rust layer on steel

膜劣化はほとんどなく、塗膜下の鋼表面に、薄い暗褐色のさび層がほぼ全面にわたり認められたのみであった。ウォッシュプライマー塗布材では、クラックから水、酸素、亜硫酸ガス、海塩粒子などの腐食性物質が鋼面に侵入して、急激な腐食反応を起こし、さび汁が流出した。これに対し、RS コート処理材では、塗膜欠陥がほとんどないため、処理被膜を通して腐食性物質が適度に供給され、少量のさび発生で流出さびが防止できたものと考えられる。

RS コート処理材に発生したさびは、Photo 4 によれば大部分が非晶質であり⁶⁾、鋼表面全体に連続的に存在していた。

5.3.2 EPMA によるさび層の元素分析

RS コート処理材に生成したさび層の EPMA 線分析結果を Fig. 5 に示す。

被膜下の鋼表面に生成したさび層は、5~20 μm の厚さであり、さび層のほぼ全体に Cu, Cr, P の濃縮が認められた。また、被膜中にも Cu, Cr, P などの濃縮が認められたが、これは、RS コートを形成する顔料によるものが大部分である。Cl は、被膜外層ではかなり濃縮していたが、内層になるにつれてその量は減少し、さび中、鋼表面では、ごくわずかに存在するのみであった。工業地帯や田園地帯に比べ Cl の透過量が多かった臨海工業地帯でも、鋼表面近傍への透過は非常に少なかった。また、S については、ビヒクル中にも含まれているが、工業地帯での存在量が多いことからみて大気中からの侵入が多かったものと推定された。しかし、裸鋼材のさび中に比較すると、被膜下に生成したさび中の S 量は少なく、Cl とともに S も RS コートで遮断されたものと考えられる。

このことから RS コートは、Cl, SO_x などの腐食性物質の鋼表面への透過を妨げる機能をもつことが推察される。また、RS コート被膜下のさび層は大部分が非晶質であり、この非晶質層に Cu, Cr, P の濃縮が認められることから、このさび層は、裸鋼材の場合に生成する安定さび層と同様の機能をもつものと考えられる。

6 施工例

RS コートは、橋梁を主体とする構造物を対象として、昭和 55 年より施工をはじめ、漸次施工件数が増大している。Photo 5 に屋根、橋梁、歩道橋への適用例を示す。

RS コート施工構造物の追跡調査では、橋梁、屋根とも、処理被膜のふくれ、われ、はく離などの欠陥あるいは流出さび汁による周囲の汚染は、3 年目まで認められていない。

工業地帯および田園地帯における橋梁の施工例では、外桁のように、雨などによる濡れと直射日光や風などによる乾燥が適度に存在する箇所は、3 年程度でごくわずかな色調変化がみられた。また、RS コート被膜とさびとが混在し、鋼表面のほぼ全面で、さび発生が漸次進行しているとみられる状況であった。内桁のように、濡れと乾燥が少ない箇所では、RS コート被膜下でのさび発生が遅れ、

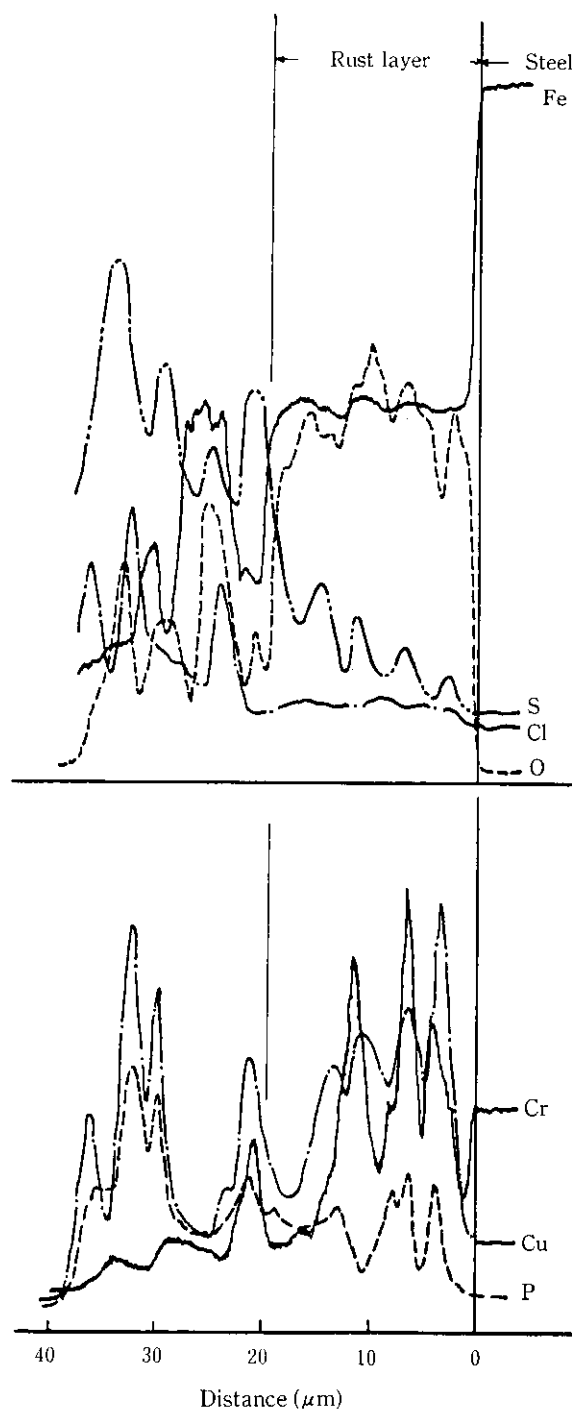


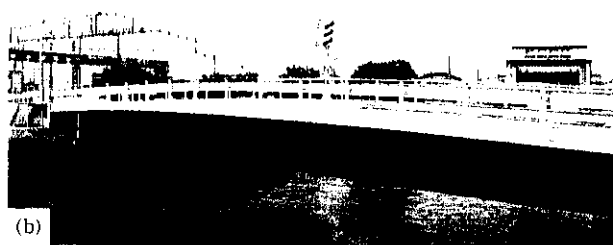
Fig. 5 Results of EPMA at the cross section of rust layer on RS-COAT coated steel after 5 years exposure in coastal industrial zone

外観の顕著な変化は観察されなかった。工業地帯における屋根材の施工例では、建設後3年で色調の変化がごくわずかみられたのみであった。

海岸地帯では、海塩粒子の影響で安定さびが形成されにくいので、施工例は少ない。海岸地帯での適用に関しては、裸使用の場合と同様に、十分な検討が必要である。

7 まとめ

耐候性鋼裸使用の場合問題となる流出さび汁による周囲の汚染、



(a) Roof
(b) Bridge
(c) Footpath bridge

Photo 5 Examples of RS-COAT coated structure

さび安定化までの外観不良などを解決したさび安定化処理「RS コート」を開発した。RS コートの諸性能をまとめると次のとおりである。

- (1) RS コートは、さび生成に必要な水、酸素を適度に鋼表面へ供給し、流出さび汁を防止し、鋼面に安定さびを形成させる。
- (2) RS コートは、海塩粒子、亜硫酸ガスなどの腐食性物質のバリアとしての機能も有している。
- (3) 安定さびの形成速度は、裸使用のときより遅れるが、5年程度は通常の塗膜と同様の美観を保持する。また、最終的な全面安定さびへの移行段階においては、さびと被膜の混在状態はさきほど目立たないと推察される。
- (4) プラストまたは酸洗面へ1回の塗布作業ですむため、施工性、経済性に優れている。
- (5) RS コート処理材に生成するさび層は裸使用のときと同様の機能を持つさび層と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 日本橋梁建設協会：耐候性橋梁データブック (技術資料 No. 3)
- 2) 耐候性鋼研究班：JSSC, 17 (1981), 178, 5
- 3) 三沢, 末高, 下平, 久野：第16回腐食防食討論会講演要旨集 (1969), 45
- 4) 岡田, 細井, 湯川, 内藤：鉄と鋼, 55 (1969) 5, 355
- 5) I. Matsushima and T. Ueno: Corro. Sci., 11 (1971), 129
- 6) 久野, 中井, 今津, 嶋中：川崎製鉄技報, 2 (1970) 2, 8