特集／機能性塗料

耐候性鋼とさび安定化処理技術

Weathering Steel and its Rust stabilizing Technology

村 尾 篤 彦*

Atsuhiko MURAO*

耐候性鋼の開発の歴史ならびに、その特長とさび安定化技術について概説した。

1. はじめに

大気中で無塗装で使用された鋼材は、その表面にさび層が形成され茶褐色にみえる。これら鋼材の表面に形成されたさび層が長期にわたり防食性を示す例を、我々は時々古いお城の大手門や寺院の門に使用されている鉄製の留め具などに見ることが出来る。しかしながら、鋼の表面に形成されたさび層の防食性が鋼中にふくまれているどのような合金成分に支配されているか、あるいは環境中の水分や酸素といった種々の腐食因子と、どのような相関を持っているかについては必ずしも明確ではなかった。

ここでは、鋼材の表面に形成されるさびを意識的にコントロールした耐候性鋼が開発された経過、腐食特性と限界、日本だけの特殊な技術ではあるがさび安定処理の種類、その原理などについて述べる。

2. 耐候性鋼材開発の歴史

鋼材の大気中における腐食挙動については古くから研究がなされており、鋼に少量の銅を添加す

ると、大気中での腐食量が減少することが今世紀の始め頃より知られていた。組織的には、1916年ASTMが銅の含量を0.02~0.5%含む260鋼種について、3つの異なる環境で大気暴露試験を行ったのにはじまる。¹⁾その後、U.Sスチール社が1920年から3万種からなるテストピースを使用して大気暴露試験を開始した。U.Sスチール社は、大気暴露試験結果を評価解析し、1933年低合金高張力鋼(Corten)を開発した。米国においてはその後も数度の大規模な大気暴露試験が行われ、海洋大気をふくむ環境中で表面さびが防食性を示す鋼組織の検討がすすめられてきた。

米国において、Corten 鋼はイリノイ州モーリンのDeere & Co本社ビルに裸使用で採用されて以来、好評を博し、建築ビル、橋梁、鉄塔などの広い範囲に裸使用が採用されている。

一方、日本においては、昭和34年、当時の富士製鉄㈱がU.Sスチール社よりCorten 鋼製造の技術を導入したのを契機に、鉄鋼各社が耐候性鋼材の研究開発を行い、各社ともその製品化を行った。その結果、昭和43年「溶接構造用耐候性熱間圧延鋼材」、昭和46年には「高耐候性圧延鋼材」のJISが制定された。

この鋼材を裸で使用する場合、その色調は茶褐色のいわゆる、さび色に限定されるが、その落ちついた色調、外観や折りからの省資源、省エネルギー、鋼構造物のメインテナンスフリー化の動きと相まって徐々に使用されはじめ今日にいたっている。日本において、耐候性鋼の使用法に関し米国と異なる点は、昭和40年前後からさび安定化処理法が登場してきたことである。この技術につ

* 日本鋼管㈱中央研究所 第3研究部
(〒210神奈川県川崎市川崎区南渡田1-1, ☎044-355-1111)

* Advanced Research Center of Nippon Kokan
(1, Minami-Watarida 1-chome, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

いては後で述べる。

3. 耐候性鋼の合金元素と腐食特性

図1 鋼の腐食量—暴露期間の関係を示す模式図

図2 暴露期間による厚さの減少を示す実例

表1 鋼中元素とさび安定化効果

添加元素	さび安定化の効果	添加範囲
C	ほとんど影響なし	
Si	若干耐候性改善	
Mn	〃	
P	単独でも非常に効果大、合金元素のなかでは最も効果があるが多すぎると材質、溶接性に悪影響。	0.15%以下
S	有害元素	
Cu	Pについて耐候性改善、基本的な添加元素である。 他の元素と併用でさらに効果発揮	0.2～0.5%
Cr	多量添加により耐候性向上、Cuと併用で効果がある。	0.4～1.3%
Ni	多量添加で耐候性向上	
Mo	〃	

3. 1 耐候性鋼の腐食特性

極端に苛酷な腐食環境をのぞき、大部分の大気環境中で耐候性鋼が良好な耐食性を示すのは、表面に形成されるさび層が防錆性を有するからである。

耐候性鋼の耐食性の経時変化を最もよく表わすものは腐食量（または、板厚減少量）—時間曲線であり、模式的に示すと図1¹⁾のようになる。暴露開始点から曲線が曲がるB点までがさび層が次第に蓄積される時期であって腐食速度は比較的大きく、時間と共に減少する。B点以降は次第に安定化が進行し、形成されたさび層を通して腐食がゆっくりと定常的に進行する。B点はさび層安定化の目安であり、より早く、より小さな腐食量でB点に達するほど、さび層の安定化傾向は大きい。

また、BCのこう配αは小さいほどよい。普通

表 2 耐候性鋼の化学成分

種類	記 号		化 学 成 分 %								
			C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	そ の 他
1種	SMA41	W	0.18 以下	0.15 0.65	1.25 以下	0.035 以下	0.035 以下	0.30 0.50	0.45 0.75	0.05 0.30	各種類とも耐候性 に有効な元素のMo, Nb, Ti, V, Zrなど を添加してよい。 ただし、これらの 元素の総計は 0.15 %を超えないもの とする。
	A・B・C	P	0.18 以下	0.55 以下	1.25 以下	0.035 以下	0.035 以下	0.20 0.35	0.30 0.55		
2種	SMA50	W	0.18 以下	0.15 0.65	1.40 以下	0.035 以下	0.035 以下	0.30 0.50	0.45 0.75	0.05 0.30	
	A・B・C	P	0.18 以下	0.55 以下	1.40 以下	0.035 以下	0.035 以下	0.20 0.35	0.30 0.55		
3種	SMA58	W	0.18 以下	0.15 0.65	1.40 以下	0.035 以下	0.035 以下	0.30 0.50	0.45 0.75	0.05 0.30	
		P	0.18 以下	0.55 以下	1.40 以下	0.035 以下	0.035 以下	0.20 0.35	0.30 0.55		

備考 1. Wは通常裸のまま、又はさび安定化処理を施して使用され、Pは通常塗装して使用する。
2. 注文者の指定により焼ならしを施したときは、種類の記号の末尾にNを付記する。
例：SMA50BWN
3. 3種の鋼材は、原則として焼ならし又は焼入焼もどしの熱処理を施し、その場合種類の記号の末尾にN又はQを付記する。
例：SMA58PN, SMA58WQ

鋼の腐食特性も耐候性鋼と同様な傾向を示すが、腐食量の絶対値が大きいこと、腐食量が飽和せず、時々、さび層の体積増加のためもあり、はく離が生じ腐食速度が初期の状態にもどる。このような過程をくりかえすことにより普通鋼の腐食は進行する。暴露環境を変えた場合、この曲線も変化する。当社の耐候性鋼材Cuploy, Cuptenを工場地帯と住宅地帯に暴露した時の板厚減少率を図2³⁾に示す。

一方、耐候性鋼に生成するさびの外観も安定化するにしたがって変化する。腐食初期は普通鋼と差がなく黄褐色であるが赤褐色、茶褐色、黒褐色と変化しつつ安定化する。最終的な色調は田園地帯で生成したさびの方が工業地帯で生成したさびにくらべて若干明るい色調をもつ。

3. 2 さび安定化挙動と合金元素

鋼の大気腐食におよぼす合金成分の効果は、耐

候性鋼の開発過程において行われた多くの研究によって明らかにされてきた。

最初の総合的な報告は、1962年U.Sスチール社のLarrabeeらによって報告された。⁴⁾これは種々の合金成分系の70鋼種を15.5年間米国内4カ所に暴露したものである。我が国では、鉄鋼各社が発表している。その結果、表1に示す合金元素が安定さびの形成に有効であることがわかった。⁵⁾実際の耐候性鋼の合金元素の量は単にさび安定化の効果のみではなく、鋼の強度グレード、溶接性、裸使用または塗装使用などによって決定される。表2にこれらの点を考慮して決定された「溶接構造用耐候性熱間圧延鋼材」のJIS(G3114)を示す。

3. 3 安定さびの構造

耐候性鋼のさびは一般にはく離しやすい浮きさびと、ち密で強固に素地に密着したさび層から出

図3 さび層のち密性のモデル

図4 腐食によって生じた Fe^{2+} イオンの行方

来ている。浮きさびは、さび層が安定化するまでの期間には多いが、その後はきわめてわずかとなる。図1のB点をすぎる点ではさびはほぼ安定化した段階であり重量(厚さ)、色調ともにあまり変化しない。このような安定さびについて生成機構、防食機構などは十分解明されているとはいえないが、一般には次のような説明がなされている。

(1)さび層を通じての腐食反応は外界の物質が図3⁶⁾の(B)のように砂がしみこむように侵入して起こるのではなく、(A)のように穴のあいたバケツから局部的に侵入しておこる。つまりさび層のち密さの優劣はバケツの穴に相当する欠陥部分の数の大小に依存する。

(2)耐候性鋼、普通鋼とも初期にはさび層に不完全な部分が多く、その部分から腐食が進行するが、耐候性鋼の場合は時間の経過とともにそのような不完全部分が減少する⁷⁾。(図4)

(3)耐候性鋼のさびは、地鉄上 FeOOH ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) がほとんどなく、 FeOOH 層と地鉄間に非

図6 安定さび生成機構

常にち密な層が存在している。これに対して普通鋼のさび層には地鉄上に FeOOH があり、かつ、き裂が多い⁸⁾。(図5)

(4)耐候性鋼のこのち密なさび層はX線回折では検出されない非晶質から成り立っており、耐候性鋼の特徴的成分元素であるCu, P, Crなどがこの非晶質層に濃縮されている⁸⁾(図5)。

(5)耐候性鋼の安定化さびは、降雨や乾湿の繰り返しにより、おおむね図6のような過程をたどり生成していく⁹⁾

3. 4 さび層の安定化に影響する因子

(1)気象的因子

耐候性鋼材の表面に生成するさびが安定さびとなるためには降雨によって濡れ、降雨後に乾くというサイクルが繰り返されることが必要である。

一方、鋼材の腐食に大きな影響をあたえるのは、亜硫酸ガス濃度および海塩粒子の濃度である。前者は酸化されて硫酸として腐食を促進する。また表面に付着した硫酸塩や海塩粒子に起因する塩分は吸湿性であるため、湿分を長時間表面にとどめることによって腐食を促進する。硫酸分や塩分は

図5 耐候性鋼と普通のさびの構造(模式図)

写真1 耐候性鋼を用いたモデル構造物

表3 構造物の形状と安定化の時期
(モデル構造物実験結果)

形 状	工場地帯	都市郊外
雨が自由に降りかかる 斜面、水平面	1 年	1 年
風向きによって雨が かかる垂直面	3 年	2 年
風が吹きこむさえぎら れた面	5 年以上	3 年
水がたまる面	安定化せず	安定化せず

鋼材表面にとどまりやすく、これを取り除くのは降雨が直接作用して洗い流すことが最も効果的である。45°に傾けて設置した暴露試験片の上面と裏面で安定さびの出来る速度が異なるのはその例であろう。

(2)構造要素の影響

耐候性鋼で構造物を製作する場合、特に重要なのは耐候性の腐食特性を考慮した設計である。松島ら¹⁰⁾は写真1のようなモデル構造物を耐候性鋼で製作し部位によるさび安定化挙動を調査した。その結果、表3¹¹⁾のような結果を得ている。

実際の構造物においても、この結果はよく経験される。たとえば、H型鋼などにより橋梁などを製作設置した場合、水面と橋の下面のきよりか短かければ橋の裏面側にはほとんど風もふきこまず、かつ、常時湿潤状態におかれている。また、表面が洗い流されることもほとんどない。このような部位では安定さびの形成は非常に遅れることになる。もしこの橋が海岸から数百m前後しかはなれておらず、また、橋の裏面と水面の距離が2m以

図7 暴露期間によるさび汁汚染の変化

内であれば安定さびは形成しない場合の方が多い。

4. 耐候性鋼さび安定化技術

耐候性鋼を裸使用した場合、さびが安定化するまでの間、初期～数年間は初期さびとよばれるさび汁が流出したり飛散し周囲を汚染する。初期に流出するいわゆるさび汁は図7¹²⁾のような時間的変化で発生する。この図で明らかなようにさび汁の発生度合は普通鋼の方が多いが、普通鋼の場合は裸使用はありえない。すなわち裸使用される場合の耐候性鋼特有の現象である。このため、当初、耐候性鋼材は人里はなれた地域の橋梁や鋼構造物に使用された。また、外観も以前に述べたように数年間に大幅に変化していく。このように耐候性鋼材は使用初期に種々の問題点はあるがメンテナンスフリーのメリットが見直され、あるいは、安定さびの落ち着いた色調、外観が好まれて写真2に示すように都市内部の人通りの多い所にも使用

写真2 耐候性鋼が使用されたバスターミナル

されるようになってきた。

これらにともない、上に述べた問題もクローズアップされてきた。このような使用上の問題点を改善するため、さび安定化処理といわれる技術が開発されてきた。この技術は昭和40年代のはじめ、日本パーカライジング㈱が初期の流れさび防止に

鋼表面にリン酸塩処理を施したのが最初である¹³⁾。

この技術はその後、リン酸塩処理膜の上にアクリル系塗装膜（プレバレン処理）を塗布した処理（ウェザーコート処理）¹⁴⁾として完成した。現在、これら、さび安定化処理技術は最も実績の多いウェザーコートを含め表4に示す5種が上市されている

表4 我が国におけるさび安定化表面処理技術

種 類	開 発 会 社 実施権を得た会社	工 程 内 容 *	皮 膜 の 構 成 と 特 徴
ウェザーコート・ プレバレン法	日本パーカーライ ジング(株)	<div>素地調整 → ウェザーコート 1,000 処 理 → 水洗 → 乾燥 → プレバレン塗布 → 乾燥</div> <div>(酸 洗 または プラスト) (80℃～90℃ 浸せきまたは 50℃でスプレー) (常温 または 熱風) (スプレー) (常温 または 熱風)</div>	<div>プレバレン皮膜 (赤～褐色) 40 μm 以上</div> <div>H₂O、O₂の透過調整</div> <div>ウェザーコート1,000 皮膜(リン酸塩系化 成皮膜) 5 μm 以下</div> <div>地鉄と密着し表面均 一化</div> <div>地 鉄</div>
オキシコート法	新日鉄広畑 (大日本塗料)	<div>素地調整 → オキシコート下 塗り 塗布 → 乾 燥 → オキシコート上 塗り 塗布 → 乾 燥</div> <div>(プラスト) (スプレー) (常 温 または スプレー) (スプレー) (常温 または 熱風)</div>	<div>オキシコート上塗り 皮膜(黒色) 約20 μm</div> <div>H₂O、O₂の透過調整</div> <div>オキシコート下塗り 皮膜 約20 μm</div> <div>硫酸さい MnO₂ などで 地鉄の酸化促進</div> <div>地 鉄</div>
15) ラスコールN法	新日鉄製品研 神東塗料 日本パーカーライ ジング	<div>素地調整 → Nプライマー 塗 布 → 乾 燥 → Nコントローラー 塗 布 → 乾 燥</div> <div>(酸 洗 または プラスト) (スプレー または 刷毛塗り) (常温 または 熱風) (スプレー または 刷毛塗り) (常温 または 刷毛塗り)</div>	<div>Nコントローラー (赤～褐色) 約20 μm</div> <div>Fe、Cr、Ni、Cu、H₃PO₄ などできさび安定化を助 長</div> <div>Nプライマー 約20 μm</div> <div>地 鉄</div>
16) カプテンコート	日 本 鋼 管	<div>素地調整 → カチオン型 プライマー → 乾 燥 → アニオン型 上 塗 → 乾 燥</div> <div>(プラスト) (スプレー 刷け塗り) 常 乾 (スプレー ハケ塗り)</div> <div>10～35 μ 10～35 μ</div>	<div>初期状態</div> <div>SO₄²⁻ Na⁺ H₂O Cl⁻ Ca²⁺ O₂</div> <div>Anionic type film</div> <div>Cationic type film</div> <div>CUPTEN COAT</div> <div>films</div> <div>Rust</div> <div>Oxid- ation</div> <div>Steel</div> <div>Fe²⁺</div> <div>数年後</div>
17) RSコート	川 崎 製 鉄	<div>素地調整 → RSコート → 乾 燥</div> <div>Sa. 2.5 スプレー</div>	<div>40～50 μm</div> <div>Cu、Ba、Zn、Cr、 CuO₂、Fe₂O₃ 塩 +ウレタン樹脂</div> <div>地 鉄</div>

る。これらの技術は、いずれも鋼材表面上に1層または2層の塗膜を形成し、次のような機能を発揮させようとするものである。

(1)塗膜下に適度の酸素、水分を補給しさびを形成、生長させ、最終的には安定さびと塗膜を置換させる。

(2)塗膜下で生ずる腐食反応の速度、あるいは塗膜のイオン透過能をコントロールすることにより、さび汁が流出しないようにすること。

(3)塗膜中に酸化剤、または、キレート化剤などを配合し腐食反応の結果生ずる Fe^{2+} または Fe^{3+} イオンを不溶性、沈殿性の物質に変化させること。

(4)塗膜の色調を最初から安定さびのそれに類似させ、すべての変化を目立たぬようにすること。

すなわち、耐候性鋼板のさび安定化技術は、さび安定化のために上記のような機能をもつ一種の機能性塗膜を形成させる技術にほかならない。

日本で開発されたさび安定化処理技術は耐候性鋼材が開発された米国をふくむ外国であまり注目も実施もされていない。米国にくらべて湿度が高く、島国で海風の影響を受け易い日本ならではの技術であろう。前にも述べたように耐候性鋼は極端に腐食環境のきびしい場所、たとえば常時海水飛沫のかかるような場所では安定さびは生成しない。このような場所に使用された耐候性鋼材にさび安定処理をおこなっても効果はないことを我々は確認している。

5. 結 言

耐候性鋼といっても機械的性質などは一般の構造用鋼と同じであり、その使用法もここで述べた裸、または無塗装使用(安定化処理法を含む)のみではなく、一般の塗装を行って使用される場合も多い。耐候性鋼は一般の塗装を行って使用した場合でも塗膜下でおこる腐食反応は遅く、塗膜の防食寿命延長効果があることは確認されているが、

ここではその説明を割愛させていただいた。

日本における耐候性鋼材、さび安定化処理法の研究は昭和30年代の後半から昭和50年代の前半までが主体であり、最近の研究発表、報告もほとんどない。ここで引用した文献は、ほとんどこの時期に発表されたものを引用させていただいた。先輩諸氏に感謝する。

引用文献

- 1) H. R. Copson ; Proc ASTM 45554 (1945)
- 2) 松島巖; 上野忠之, 玉田明宏, 久保田広行; 鋼管技報, No46, 97(1969)
- 3) 同上
- 4) C. P. Larrabee; 2st International Congress Metallic Corrosion, April 1961
- 5) 渡辺常安; 防錆管理, 11, 1, (1980) その他文献多数
- 6) 松島巖; 上野忠之, 玉田明宏, 久保田広行; 鋼管技報, No46, 103(1969)
- 7) 同上
- 8) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光; 鉄と鋼, No. 5, 355
- 9) 渡辺常安; 防錆管理, 11, 1, (1980)
- 10) 松島, 石津, 上野, 金指, 堀川; 防食技術, 23, 177 (1974)
- 11) 日本鋼管技術資料「耐候性鋼の無塗装使用」p.13
- 12) 松島, 上野, 玉田, 久保田; 日本鋼管技報46, 104 (1969)
- 13) 吉川 生; 防錆管理, 11, 1, (1980)
- 14) 日本パーカライジングカタログ
- 15) 神東塗料カタログ
- 16) 府賀, 村尾, 武田, 松島; 塗装工学, 18, 7, (1983)
- 17) 今津, 栗栖, 中井, 久野, 石渡, 佐藤; 川鉄技報, 16(1984)