

# 新耐候性処理鋼板の開発

## Development of Weathering Steel Treated with New Technique

岸川浩史 / Hirofumi Kisikawa ・ 総合技術研究所 化学研究部 主任研究員

幸 英昭 / Hideaki Miyuki ・ 総合技術研究所 化学研究部 主任研究員

原 修一 / Shuichi Hara ・ 鋼板事業部 厚板技術部 担当次長

神谷光昭 / Mitsuaki Kamiya ・ 建設・エネルギー事業部 土木・橋梁技術部 担当副長

山下正人 / Masato Yamashita ・ 姫路工業大学 助手 工博

### 要 約

耐候性鋼はメンテナンスフリー構造用材料として注目されてきているが、最終安定さび層の自然形成に長期間を要することや塩分飛来環境では安定化しないことが実用上の問題である。これらを解決し耐候性鋼のメリットを生かすために、最終安定さび層が Cr 置換微細ゲーサイトからなるという新知見を活用し、促進的に最終安定さび層を生成するウェザーアクト処理技術を開発した。本処理技術は、初期流れさびを防止しつつ、飛来塩分環境下でも促進的に安定さびを生成させることが可能である。

本技術は、耐候性鋼の課題を解決し、耐候性鋼の適用範囲を広範囲に拡大させることができ、今後の幅広い運用が期待される。

### Synopsis

Weathering steels develop a protective-rust layer during outdoor exposure. This layer acts as a barrier which slows further corrosion, thus enabling weathering steel to be used in structural applications without painting.

However, one problem is the difficulty of speeding the process of accumulation of the protective-rust, which usually takes more than 10 years. The Weather-Act method was developed as a new surface treatment technique for weathering steel. It promotes the growth of Cr-substituted goethite, which is the final form of the protective-rust.

It is hoped that this technique will be applied widely, because it solves some of the problems of bare weathering steel.

## 1. 緒 言

耐候性鋼は、Cr, Cu, P, Ni 等の耐候性向上元素を、少量添加した低合金鋼であり、その表面に緻密で安定なさびを形成することにより『さびをもってさびを制する鋼材』である。

この耐候性鋼は、1978年に橋梁に採用されて以来、約20年が経過しており、無塗装化によるメンテナンスコスト抑制を図れるため使用実績は漸増してきている。

一方、耐候性の裸使用における問題点や限界点も明らかになりつつある。

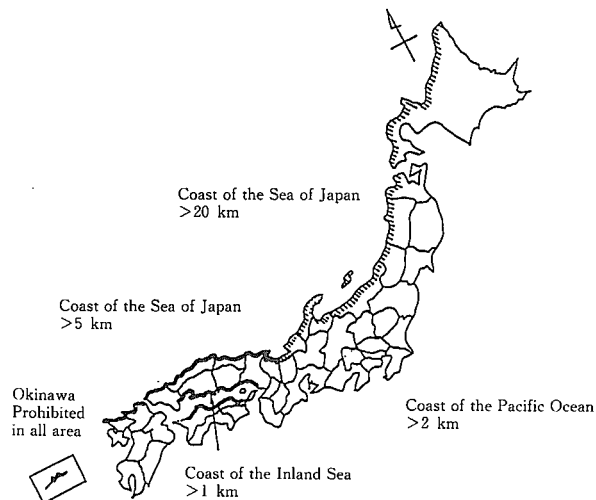
当社は、耐候性鋼に生じる安定さびが Cr 置換ゲーサイトである<sup>1),2)</sup>という知見に基づき、従来の裸耐候性鋼の弱点を克服した新しい耐候性鋼用表面処理技術を開発したので報告する。

## 2. 裸耐候性鋼の問題点

耐候性鋼を裸使用した場合、その初期は普通鋼と同様に赤さび状態でさびていく。このため、流れさびが周辺のコンクリートを汚染し、景観上問題となっている。

また、耐候性鋼は、塩分に弱く、海塩粒子の飛来量が、 $0.05\text{mdd}(\text{mg}\cdot\text{NaCl}/\text{dm}^2/\text{day})$ 以上では、安定さびの生成が困難になる<sup>3)</sup>。第1図には、耐候性鋼を無塗装で適用できる地域のマップを示す。更に、最近では、山間部でも凍結防止剤として岩塩が散布されており、その影響が懸念されている。

これら問題点について、第1表にまとめる。



第1図 耐候性鋼無塗装仕様適否地図

Fig.1 Area where weathering steel is able to be used without coating

第1表 従来裸耐候性鋼の使用上の問題点

Table 1 Problems in use of bare weathering steel

1	初期流れさびによるコンクリートの汚れ (景観阻害)
2	さび安定化に十年必要 (赤さび)
3	塩分飛来環境では安定さび層生成困難 →建設省指針による使用制限 [飛来塩分: 0.05mdd (mg/dm <sup>2</sup> /day) 以下]
4	スパイクタイヤ禁止による凍結防止剤 (岩塩) 散布量増大 →高速道路では山間橋梁でもさび安定化が阻害 される恐れあり

### 3. 耐候性鋼安定さびとその評価法

大気腐食環境中で生成する鉄さびには、種々のさびが存在する。そのうちの代表的なものを第2表に示す。

当社は、室蘭工大三澤教授と、長期間暴露した耐候性鋼のさび層を解析する共同研究を行った結果、最終安定さび

が、従来言われている非晶質のさびではなく、緻密な  $\alpha$  さび ( $\alpha$ -FeOOH の Fe の一部が Cr に置換された結晶性のさび、クロム置換ゲーサイト:  $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)OOH)であることを解明した<sup>1),2)</sup>。この  $\alpha$  さびは極めて微細(ナノメートルサイズ)で緻密なため、さびの原因である水と酸素を通しにくいことに加え、塩素イオンを透過しにくい機能があり、優れた防食効果が得られる<sup>4)</sup>。

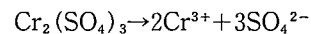
更に、初期に生じる赤さびである  $\gamma$  さびと最終的に出来る  $\alpha$  さびとの構成比  $\alpha/\gamma$  が、さび安定化の定量的指標に使え、その値が2以上になれば安定化すると見なせることも提案している<sup>5)</sup>。

## 4. ウェザーアクト処理

### 4-1 技術概要

上記の基礎研究の成果を基に、最終安定さびであるクロム置換ゲーサイトを人工的に生成させる方法について検討した。その結果、硫酸クロムが、鋼表面上に存在すると、クロム置換ゲーサイトの早期育成が可能なることを見いだした。

硫酸クロムは、水と反応すると、下式のように硫酸イオンとクロムイオンに分解する。



ここで、硫酸イオンは、鋼材の初期腐食を加速するとともに  $\alpha$ -FeOOH の生成を促進する。一方、クロムイオンは、生成した  $\alpha$ -FeOOH の Fe の一部を置換し、さびを微細緻密化し、その防食性能を向上させる。こうして安定さびが形成される。

安定さびの形成には、安定さび形成に至るまで、鋼材上に硫酸クロムを固定しておく必要がある。そこで、ビニルブチラール樹脂に、この安定さび生成促進剤である硫酸クロムを数%含有させて作る処理剤を、耐候性鋼材に、乾燥膜厚で15~20 $\mu$ m被覆させておき、大気腐食環境中で促進的に安定さびを生成させる技術を開発した。これが、ウェ

第2表 種々の鉄さび

Table 2 Iron rust in atmospheric corrosion environment

化合物 名称、鉱物名	色 調 粒 径	結晶系	備 考
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> マグネタイト 磁鉄鉱	黒 八面体状 六面体状	逆スピネル 立方晶	黒さび、ミルスケール (黒皮)
$\alpha$ -FeOOH ゲーサイト 針鉄鉱	褐色~ 黄色 針状	斜方晶	Cr置換により結晶が微細化 →最終安定さび
$\beta$ -FeOOH アカガナイト 赤金鉱	淡褐色 ~白 針状	正方晶	結晶中にClを含有、 塩分存在下以外では生成しない
$\gamma$ -FeOOH レピドクロサイト 鱗鉄鉱	オレンジ 針状	斜方晶	赤さび

ザーアクト処理である。

安定さびの生成プロセスを第2図に示す。大気腐食環境中において、処理膜と耐候性鋼の界面で反応は進行し、処理膜下（鋼材表面）に安定さびを生成する。処理膜は経年的に風化し、最終的に安定さびが鋼材表面上に残ることになる。

この安定さび化反応の初期において、硫酸クロムと鉄の反応副生成物として硫酸鉄が表面に析出することがある。この表面に析出した硫酸鉄は、防食性能に影響を与えるものではなく、水溶性であるため、雨水により洗い流されて、あるいは風化により消失する。

## 4-2 処理プロセス

第3図に橋梁へ適用する場合の処理プロセスをまとめる。厚板工場での原板プラスト後処理および橋梁工場での製品プラスト後処理の何れも可能であり、乾燥膜厚で15~20  $\mu\text{m}$ の被覆を行う。

更には、既設耐候性鋼橋梁への適用も可能である。既設耐候性鋼橋梁においては、動工具ケレンによる素地調整後に処理剤を塗布することで安定化さびを生成し、完全な補修再生化を図ることができる。

## 4-3 性能

写真1に、ウェザーアクト処理した耐候性鋼、普通鋼、および裸耐候性鋼により作製した模擬構造物を尼崎で3年間暴露した後の外観写真を示す。模擬構造物の下端は、流れさびの有無を判別できるように白ペンキを塗装した。

写真で明らかなように、裸材は、耐候性鋼であっても、

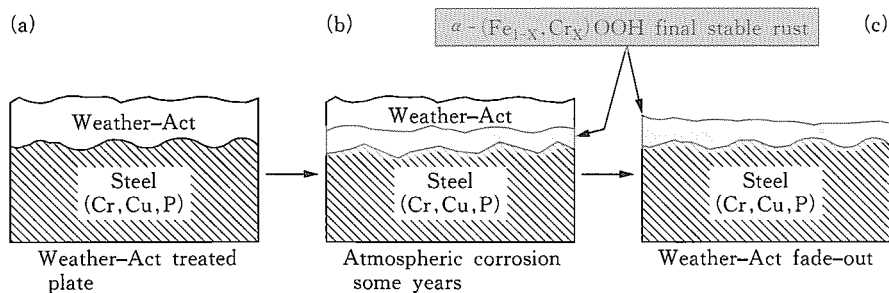
普通鋼同様、多量の流れさびを生じ、景観を低下させる。一方、ウェザーアクト処理材には、流れさびの発生はほとんど認められず良好な外観を呈する。

第4図は、ウェザーアクト処理を15  $\mu\text{m}$ 被覆した耐候性鋼を尼崎（飛来塩分0.01mdd）および直江津（0.4mdd）で4年間暴露した結果を示したものである。

一般に、裸耐候性鋼材においては、安定化の目安である $\alpha/\gamma$ 比が2を超えるには10年程度が必要となるが、ウェザーアクト処理を実施した場合、短期間で $\alpha/\gamma$ 比の高いさびが生成することがわかる。

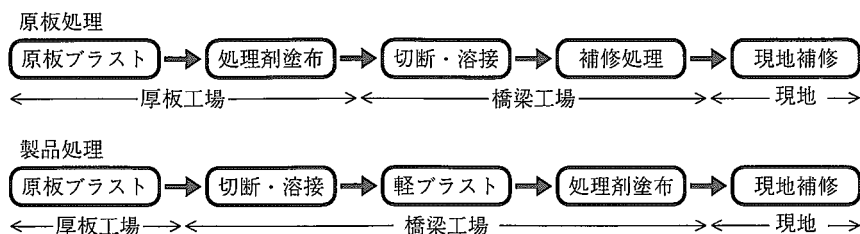
また、本試験における直江津の暴露環境は、海岸から100 mに位置し、0.4mddという非常に多くの塩分が飛来する厳しい腐食環境である。耐候性鋼の裸使用基準である飛来塩分量0.05mdd以下に対し、その8倍という飛来塩分環境下においても、環境がマイルドである尼崎と同様、短期間で $\alpha$ さびの生成が認められる。

第5図は、同様の環境で、裸耐候性鋼材およびウェザーアクト処理材について暴露したサンプルの平均腐食量を測定した結果を示す。裸材に対し、ウェザーアクト処理材の防食性が高いことがわかる。一方、この防食性は、鋼材表面に樹脂膜が存在するためとも考えられる。そこで、腐食量の推移を見てみると、腐食速度は経時的に減少しており、防食性が向上していくことがわかる。一般の防食塗膜を用いた場合、塗膜が健全な初期の間は、防食性が高いが、塗膜が経時的に劣化してくると腐食量が増大する。ウェザーアクト処理の場合、初期に硫酸により腐食を加速していることもあるが、経時的に腐食速度が減少する。これは、樹脂膜の防食性が衰えても安定さびの生成が、それを補い、



第2図 安定さびの生成プロセス

Fig.2 Forming process of stable rust on Weather-Act treated plate



第3図 ウェザーアクト処理施工プロセス

Fig.3 Treatment process of Weather-Act method

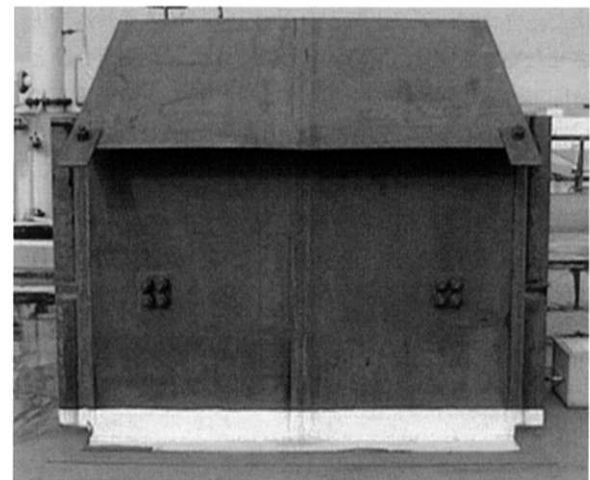
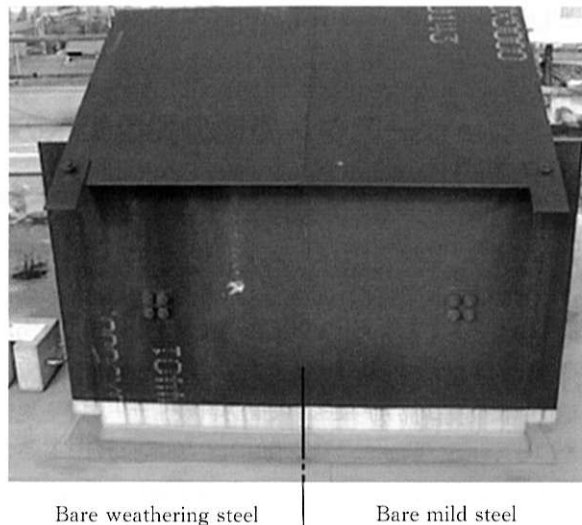
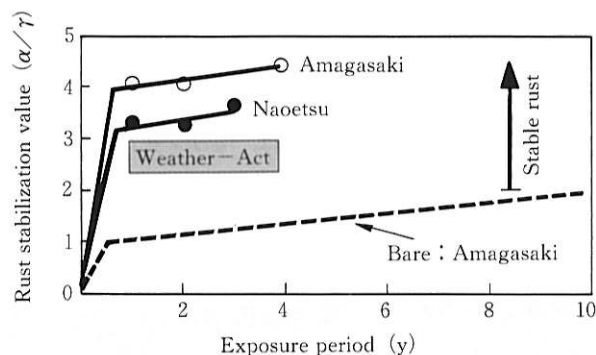
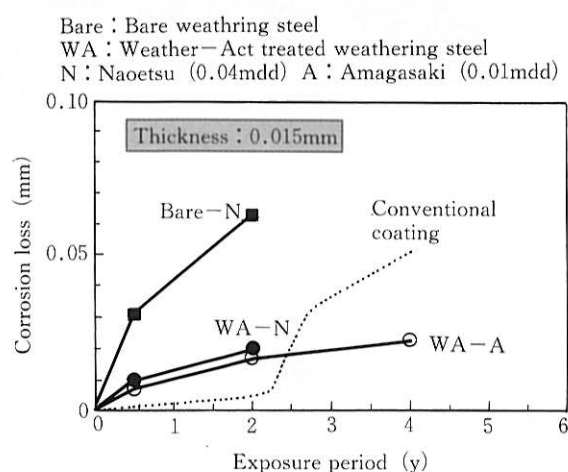


写真1 模擬構造物の大気暴露後の外観状況 (尼崎, 3年)

Photo 1 Appearance of simulated structures exposed at Amagasaki for 3 years

第4図 裸耐候性鋼材とウェザーアクト処理材のさび安定化度 ( $\alpha$ -FeOOH/ $\gamma$ -FeOOH 質量比:  $\alpha/\gamma$ ) の経年変化Fig. 4 Change in rust stabilization value (=  $\alpha$ -FeOOH/ $\gamma$ -FeOOH) at outdoor exposure test

第5図 裸耐候性鋼材とウェザーアクト処理材の腐食量の経時変化

Fig. 5 Change in corrosion loss on bare and Weather-Act treated weathering steel

防食性を発揮することによる。

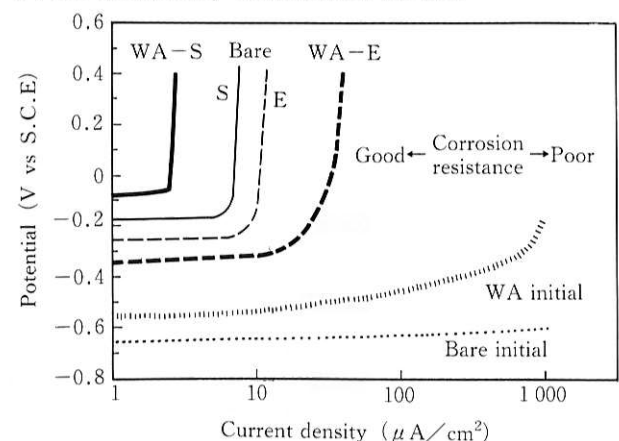
また、第4図と同様、直江津という厳しい腐食環境でも、

安定さびにより防食性を高めていることがわかる。

第6図は直江津で3年間暴露したサンプルの耐食性を、電気化学的に検討した結果を示す。比較材としては、尼崎で30年間暴露して安定さびを生成させた裸耐候性鋼を用いた。測定はアノード分極法により行い、電位の上昇に対する電流密度の変化を計測した。横軸の電流密度は、腐食量と相関しており、電位を上昇させても、電流の増加が認められない(不動態)状態で、その値が小さければ小さいほど、耐食性が良好であると判断できる。

ウェザーアクト処理材は、その初期状態では、裸耐候性鋼鋼材と同様、電流の増加が認められるが、3年暴露材については、不動態的な電流増加の停止が認められ、安定さび生成の効果であると考えられる。

WA: Weather-Act treated steel exposed at Naoetsu for 3 years  
Bare: Bare weathering steel exposed at Amagasaki for 30 years  
S: Side faced the sky E: Side faced the earth



第6図 ウェザーアクト処理で生成させた安定さびの耐食性能 (尼崎30年暴露裸材との比較)

Fig. 6 Corrosion resistance of the stable rust formed by Weather-Act treatment (Compared with bare weathering steel)

また、ウェザーアクト処理を用い、直江津3年暴露で生成させた安定さびは、尼崎30年暴露で生成した安定さびとほぼ同等の不動態的傾向を示しており、飛来塩分環境下でも短期間で安定さび生成が可能であると判明した。

写真2には、このウェザーアクト処理直江津3年暴露材と裸耐候性鋼尼崎30年暴露材についてそれぞれのさびの電子顕微鏡写真を示すが、その緻密さは同程度であり、促

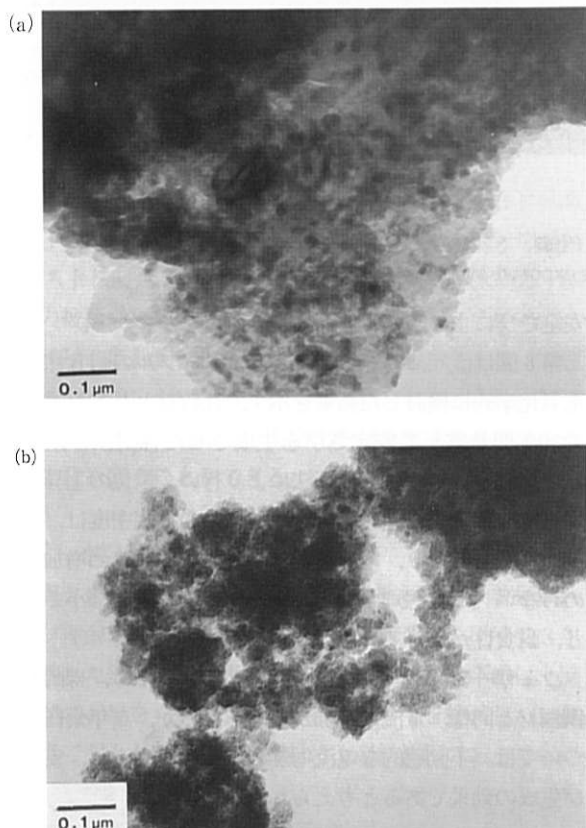


写真2 屋外暴露試験で生成したさびのSEM観察  
(a)ウェザーアクト処理材（直江津3年暴露）  
(b)裸耐候性鋼（尼崎30年暴露）

Photo 2 SEM image of the rusts for outdoor exposure test  
(a) Weather-Act treated steel exposed at Naetsu for 3 years  
(b) Bare weathering steel exposed at Amagasaki for 30 years

進生成安定さびが、自然暴露安定さびと同等であることがわかる。

## 5. ウェザーアクト処理の実橋梁への適用

本処理は、試験施工および実施工を併せて、既に15橋への処理が行われている。試験施工橋のなかには、既に架設後1年を超えた橋もあり、その例を写真3に示す。この橋梁は、栃木県の山間橋梁であり、橋梁部分は裸耐候性鋼、橋脚（橋梁支持部分）についてのみ、ウェザーアクト処理を施している。裸耐候性鋼を使用した橋梁部分は、赤さび状態なのに対し、ウェザーアクト処理を施した橋脚部分は良好な外観を呈している。

また、第7図は、宮崎県の既存耐候性橋梁について、補修処理試験をした結果である。

本橋は、海岸に近く、飛来塩分が0.4mddと、裸耐候性鋼では、安定化が困難な状況にあった。実際、裸使用で7年が経過していたが、層状剝離さびと呼ばれるうろこ状のさびが生成し、さびの解析結果は、塩分環境下でしか生成しない $\beta$ さびが高い比率で検出された。

この橋梁について、動力工具による2種および3種ケレンの後、ウェザーアクト処理剤を刷毛塗りで塗装し、6ヶ

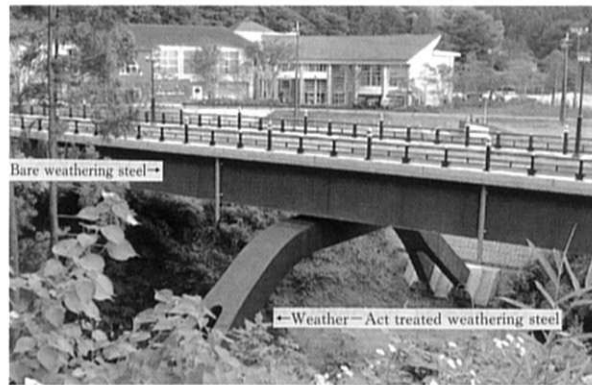
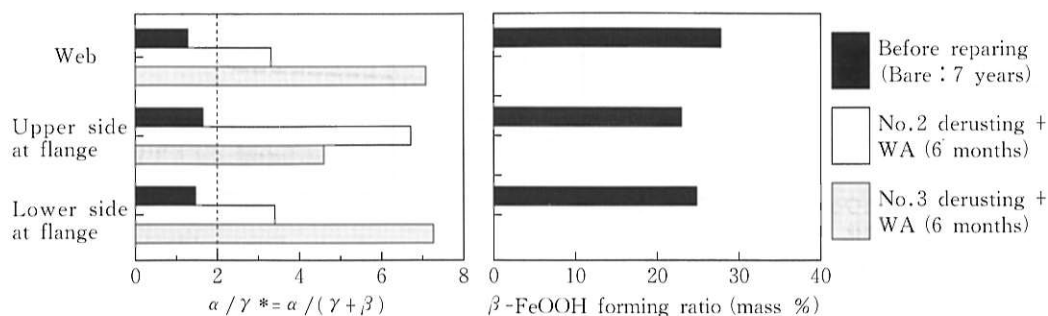


写真3 栃木県三和2号橋  
(1.5年経過、橋脚にウェザーアクト処理適用)

Photo 3 No.2 Sanwa bridge in Tochigi prefecture passed 1.5 years



第7図 宮崎県K橋の補修前後のさび性状（飛来塩分0.4mdd）  
Fig.7 Rust characterization before and after weather-act treatment at K bridge in Miyazaki prefecture (0.4mg・NaCl/dm<sup>2</sup>/day)

月後に生成したさびの分析を行った。

ウェブ、フランジ上、下面何れにおいても、 $\beta$  さびの生成は認められず、高い比率で  $\alpha$  さびの生成が認められた。

このように実橋適用結果からも、その耐塩性が認められつつある<sup>6),7)</sup>。

## 6. 結 言

著者らが開発した耐候性鋼用表面処理であるウェザーアクト処理について概説した。耐候性鋼は、その表面に安定さびを生成して、以降の腐食を防止する自己防食性鋼材として注目されているが、従来の裸使用においては、問題点も多い。

初期流れさびを防止しつつ、飛来塩分環境下でも促進的に安定さびを生成させる能力を持つウェザーアクト処理は、耐候性鋼の課題を解決し、耐候性鋼の適用範囲を広範囲に拡大させることができ、今後の幅広い適用が期待される。



岸川浩史/Hirofumi Kishikawa

総合技術研究所 化学研究部  
主任研究員

(問合せ先：06(489)5724)

## 参考文献

- 1) 三澤他, 鉄と鋼 vol. 79, No.1 (1993)
- 2) 山下他, 材料と環境 vol. 43, No.1 (1994)
- 3) 耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書 (XX), 建設省土木研究所, 鋼材倶楽部, 日本橋梁建設協会 (1993)
- 4) 山下他, 鉄と鋼 vol. 83, No.7 (1997)
- 5) 山下他, 材料とプロセス vol. 10-556 (1997)
- 6) 山下他, 安定さび生成促進技術の適用に関する研究 (その1~3), 第52回土木学会年次学術講演会概要集 (1997)
- 7) 岸川他, 耐候性鋼橋の安定さび生成促進処理に関する実用化研究 (その1~3), 第52回土木学会年次学術講演会概要集 (1997)