

高炉スラグを活用した 自己修復型防食塗装材料 (スラグリードSR塗料)

【管理法人】:公益財団法人 北九州産業学術推進機構

【総括事業代表者】 : 池田 幹友(ダイキ工業株式会社)

【研究実施者】:



ダイキ工業株式会社



エス・エルテック株式会社

①従来技術の課題と対策

	電位差防食工法	防錆顔料防食工法	塗膜厚防食工法	自己修復型防食工法
防錆理論	金属そのものを持っている電位を利用し、鉄を錆から守る方法。 ・・・亜鉛メッキ、ジングリッチペイント	水を無害なものにする方法。 ・・・顔料防食 防錆顔料により、水を無害化する。 厚膜対応が出来ない。	水を遮断する方法。 ・・・被膜防食 貫通ピンホールがなくなるまで塗る。 (min200μ 以上)	電気化学的な作用 鉄表面を不動態化（電位を上げる）し、Feイオンの溶出を防ぐ ・・・強アルカリ雰囲気下による不動態被膜をつくる ・・・特殊防錆剤(N ₂ O)による不動態皮膜をつくる
塗膜概念図				
特徴	<p>〔主な金属の標準電極電位〕</p> <p>・・・(水素電極基準)</p> <p>(金) Au + 1.498</p> <p>(銀) Ag + 0.799</p> <p>(鉄) Fe - 0.440</p> <p>(亜鉛) Zn - 0.763</p> <p>(アルミニウム) Al - 1.662</p> <p>鉄より電位の低いものを用い、その物質の犠牲により、鉄を防食する。</p> <p>①下地処理により防錆効果に差が出る。 ②一般的な重防食工法である。</p>	<p>〔化学的な作用〕</p> <p>水と反応し、塩基性物質を生成し、そのものが鉄表面に吸着することにより、鉄表面をアルカリ性に保つ。 →(アルカリ雰囲気下では鉄は錆びない)</p> $\text{Pb}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \quad \text{水酸化鉛}$ <p>〔物理的な作用〕</p> <p>鉛と油と反応することにより、ち密な膜を形成し、水分等の透過を少なくする。</p> $\text{Pb} + \text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOOPb} \quad \text{鉛石ケン}$ <p>①ピンホールを無くすため、塗り重ねが必要。 ②下地処理により防錆効果に差が出る。</p>	<p>〔長所〕</p> <p>①同じ材料で重ね塗りできる。</p> <p>〔短所〕</p> <p>①ピンホールを無くすため、塗り重ねが必要。 ②下地処理により防錆効果に差が出る。 ③一般的な重防食工法である。 ④マクロセル腐食を発生することがある。</p>	<p>〔長所〕</p> <p>①複合型(自己修復)防食工法である。 ②防錆剤の適正混入による鉄筋防錆ができる。 ③塩化物イオン(Cl⁻)は酸化物(Fe₂O₃)の不動態被膜、更にはメタルの鉄を溶解させ(Fe²⁺として溶出する)が、特殊防錆剤(NO₂⁻)は2Fe²⁺と反応して、不動態被膜を再生する。</p> $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_2^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NO}_3^-$ <p>〔短所〕</p> <p>①上塗り材の伸び率が下塗材と同程度の材料が必要であり、すべての上塗材は使用できない。</p>
課題	<p>初期コストが大きい</p>	<p>短寿命で塗膜傷部から腐食進行</p> 	<p>20年程度の寿命で塗膜傷部から腐食進行</p>	<p>寿命30年</p> <p>塗膜傷部からの腐食防止</p>

イオン化傾向 ↓



・寿命30年

・塗膜傷部からの腐食防止

②従来技術と今回技術の比較

◆防錆機能の比較結果(CASS試験)

従来技術

今回技術



<CASS試験条件>

pH3のCASS溶液噴霧4Hr

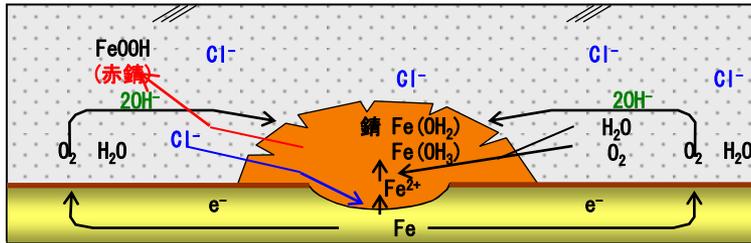
↓
乾燥 2Hr
(60°C・湿度50%)

↓
耐湿試験 2Hr
(50°C・湿度95%)

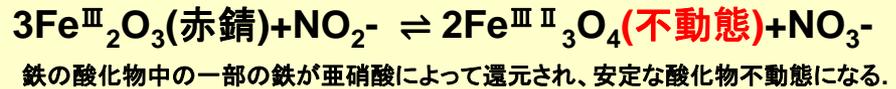
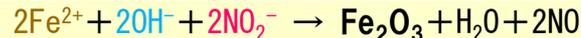
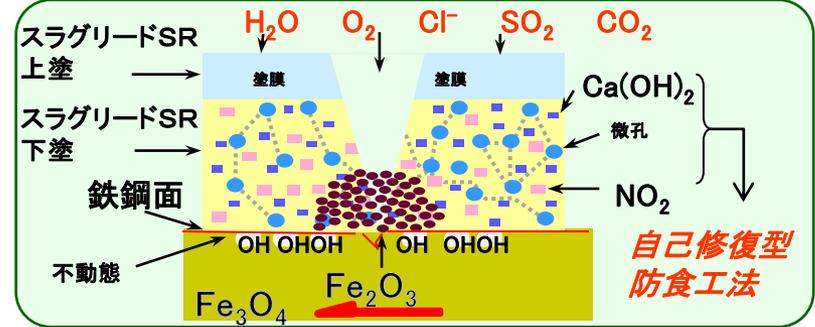
×200回



【腐食の原理】



【反応推定図】



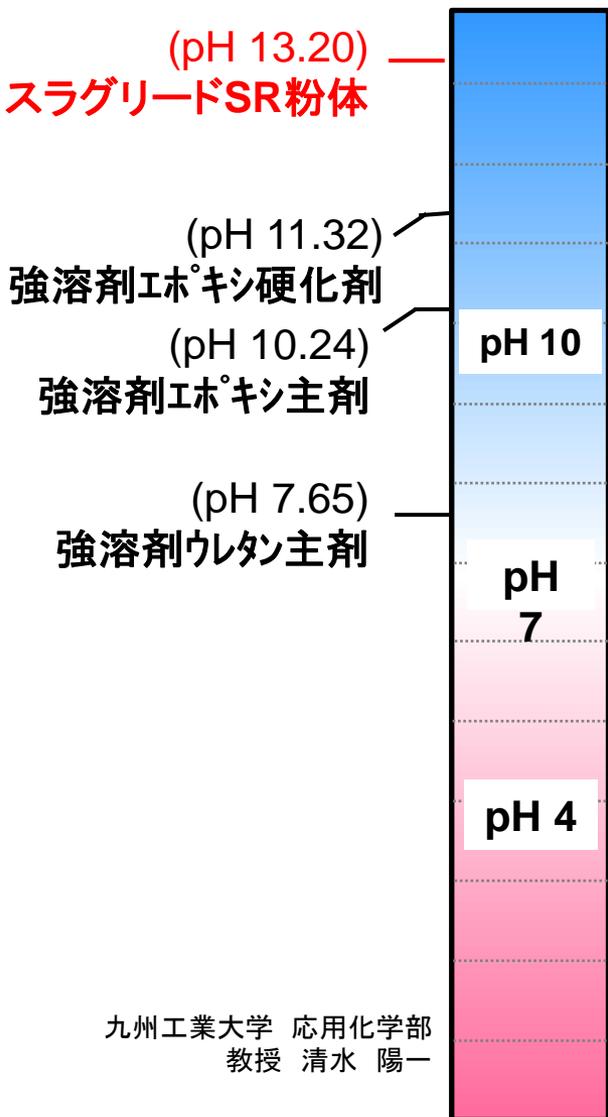
傷を受けても錆ない、目標寿命30年

③技術シーズの説明

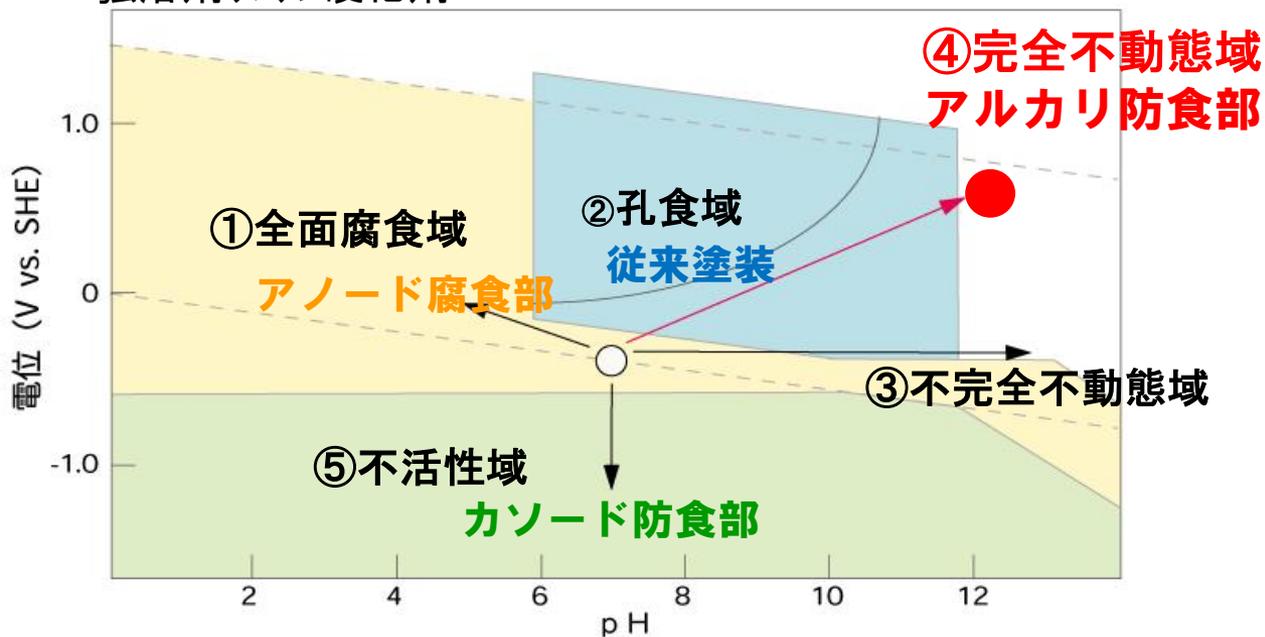
※pHと電位(従来とは異なる電気防食概念に相当)



スラグリードSR
混練後(ペースト状)



(pH 10.17)
強溶剤ウレタン硬化剤



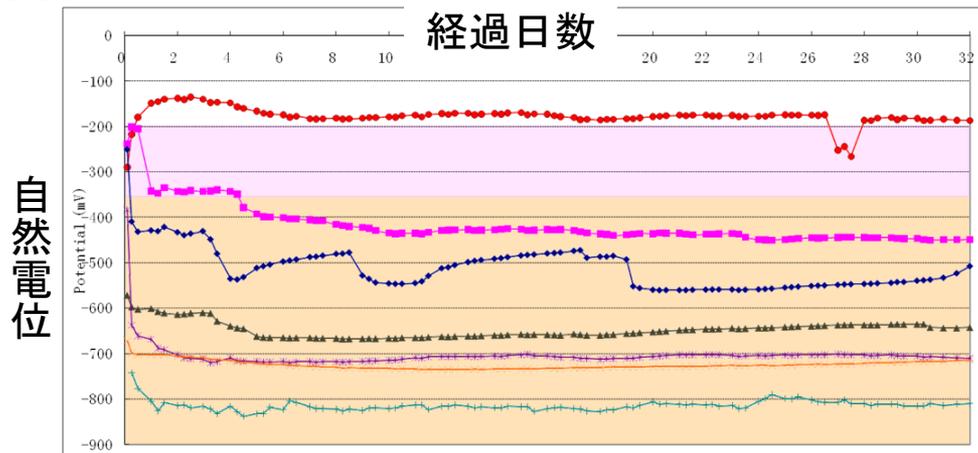
九州工業大学 応用化学部
教授 清水 陽一

■ NaCl水溶液(0.01モル濃度)での局部腐食発生状況
コンクリート構造物に対する電気化学的応用 1998.2.

④防錆メカニズムの解明

(1)防錆効果を発揮する因子の基礎検討

◆ASTM規格(腐食評価基準)



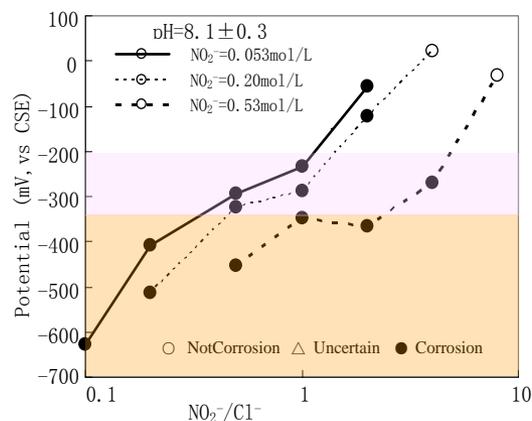
	A	B	C
1	○	○	○
2	○少	○	○
3	○少		○
4		○	○
5	既存品(エポキシ樹脂塗料)		
6			○
7	試験鋼板(無塗装)		

腐食なし
-200~-350mV 腐食不確定域
-350mV,以下 腐食域

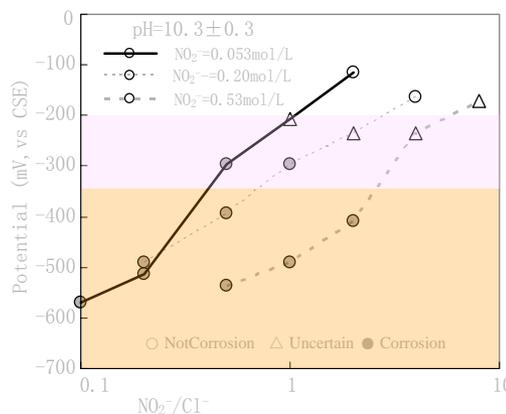
・自然電位測定により開発品の防錆効果の優位性を確認できた。

九州工業大学 工学部
准授 日比野 誠

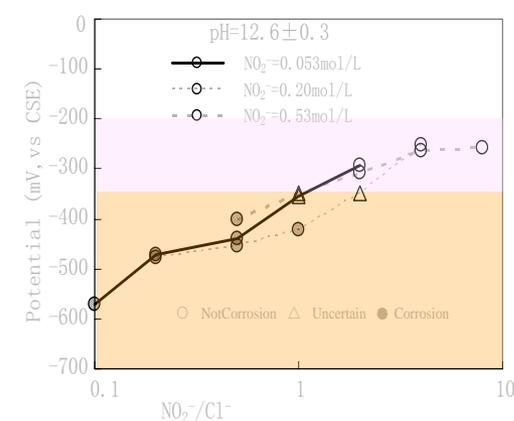
(2) NO₂⁻/Cl⁻のモル比とpH環境による影響



(a)pH8.1



(b)pH10.3



(c)pH12.6

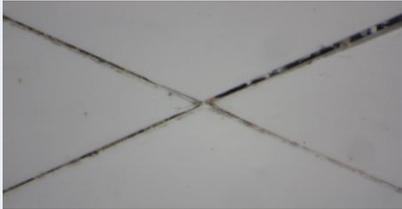
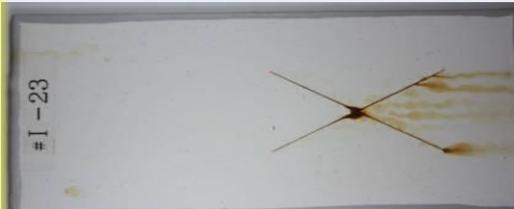
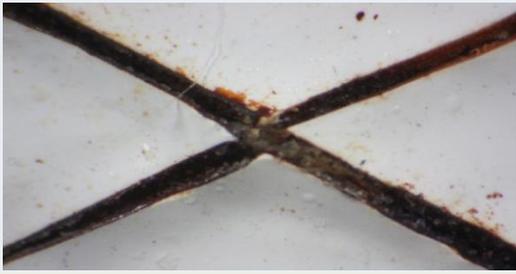
・特殊防錆剤の防錆効果は、強アルカリ(pH≥10)でかつNO₂⁻/Cl⁻ ≥ 1で、最も大きい。

⑤防錆剤の防錆効果検証

200サイクル=1600時間経過

JIS H8502 めっきの耐食性試験(中性塩水噴霧サイクル試験)

塩水噴霧(5%NaCl,35°C,2h) → 乾燥(60°C,25%RH,4h) → 湿潤(50°C,98%RH,2h)

	重防食塗料 (変性エポキシ)	複合型自己修復塗料 (スラグリードSR)	複合型自己修復塗料 (防錆剤抜き)
試験前 (40倍)			
試験後			
試験後 (40倍)			

スラグリードSRは、防錆剤が、耐食性を発揮。

⑥下地処理の差異による耐食性検証

下地処理	使用鋼板	下地処理方法
(1)サンドブラスト	鋼板	ブラスト(Sa2・1/2)
(2)3種ケレン	鍍鋼板	ディスクサンダー
	(3)黒皮付き鋼板	脱脂のみ

《塩水噴霧2000Hr》

左:変性エポキシ 右:スラグリードSR



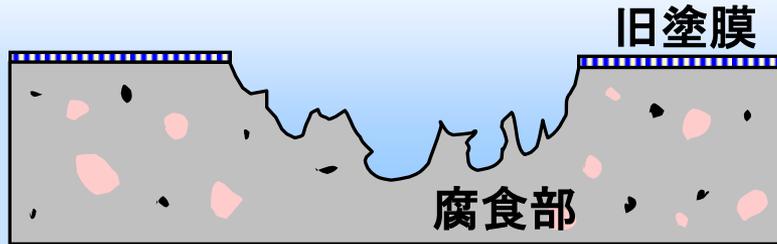
(1)サンドブラスト鋼板

(2)鍍鋼板3種ケレン

(3)黒皮鋼板

下地処理によらず顕著な耐食性あり。(黒皮鋼板も可)

⑦再塗装時の必要塗膜厚



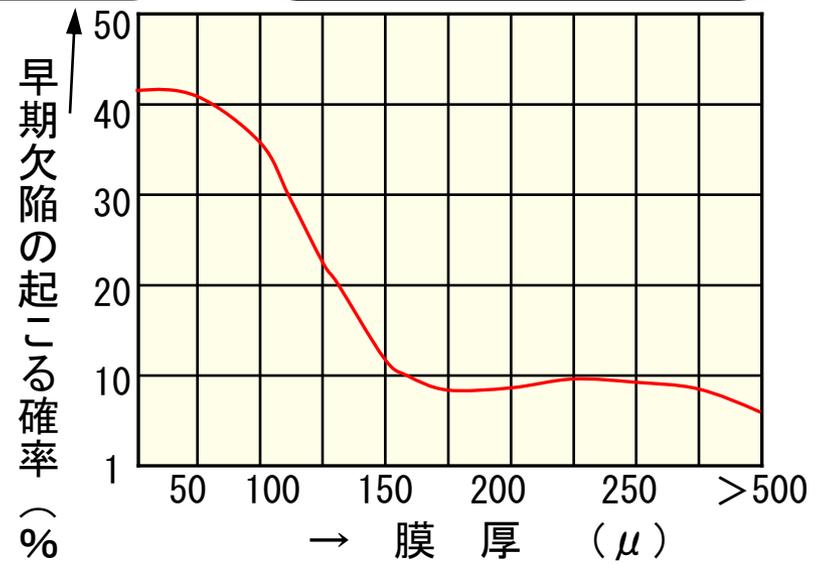
5 μ ~ 10 μ
きれいな鉄板を
パワーツール処理

30 μ ~ 50 μ
ブラスト処理

230 μ
さびた鉄板を
パワーツール処理

- ▼ 耐久度を考慮した場合の必要塗膜は200 μ となる
- ▼ 200 μ あれば海岸環境でも80ヶ月・・・
(6.5年)・・・0.1%程度の錆でおさまる。
- ▼ 表面粗度を考慮する必要がある
- ▼ 80ヶ月で0.1%の発錆率におさえる為の必要膜厚は

200 μ + 表面粗度の膜厚必要



膜厚と塗膜欠陥の早期発生との関係
(R. P. Pierce. Corrosion. 8 [5] . 178(1952))

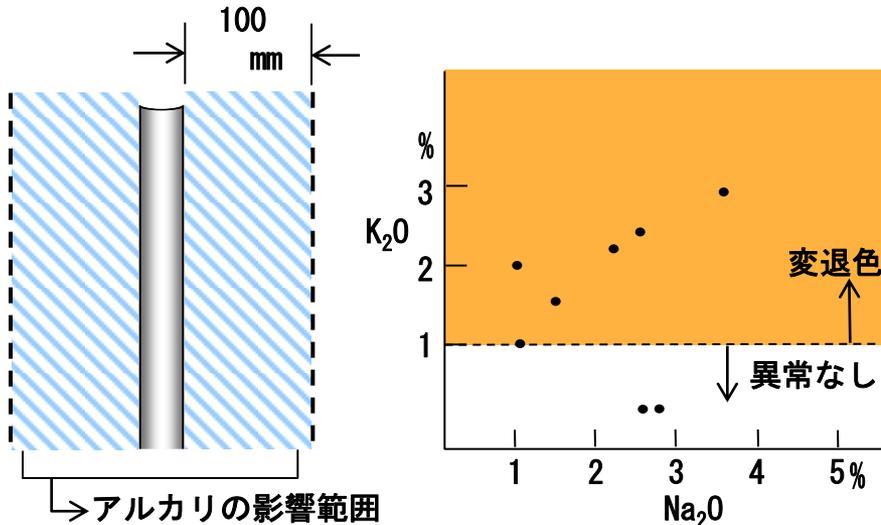
⑧溶接部の耐アルカリ性

▼ 溶接部に於ける問題

- a) アルカリによる塗膜の溶解、剝離、変色
- b) 水素による塗膜のフクレ

▼ 溶接部アルカリの塗膜への悪影響

- a) アルカリの飛散程度・・・溶接部から100mm以内
- b) 塗料の変色・・・溶接棒のフラックス中に1%以上の K_2O が塗膜を変色させる。
- c) イルミナイト系に比べ低水素系の溶接棒の方がアルカリ性大



▼ アルカリの処理方法

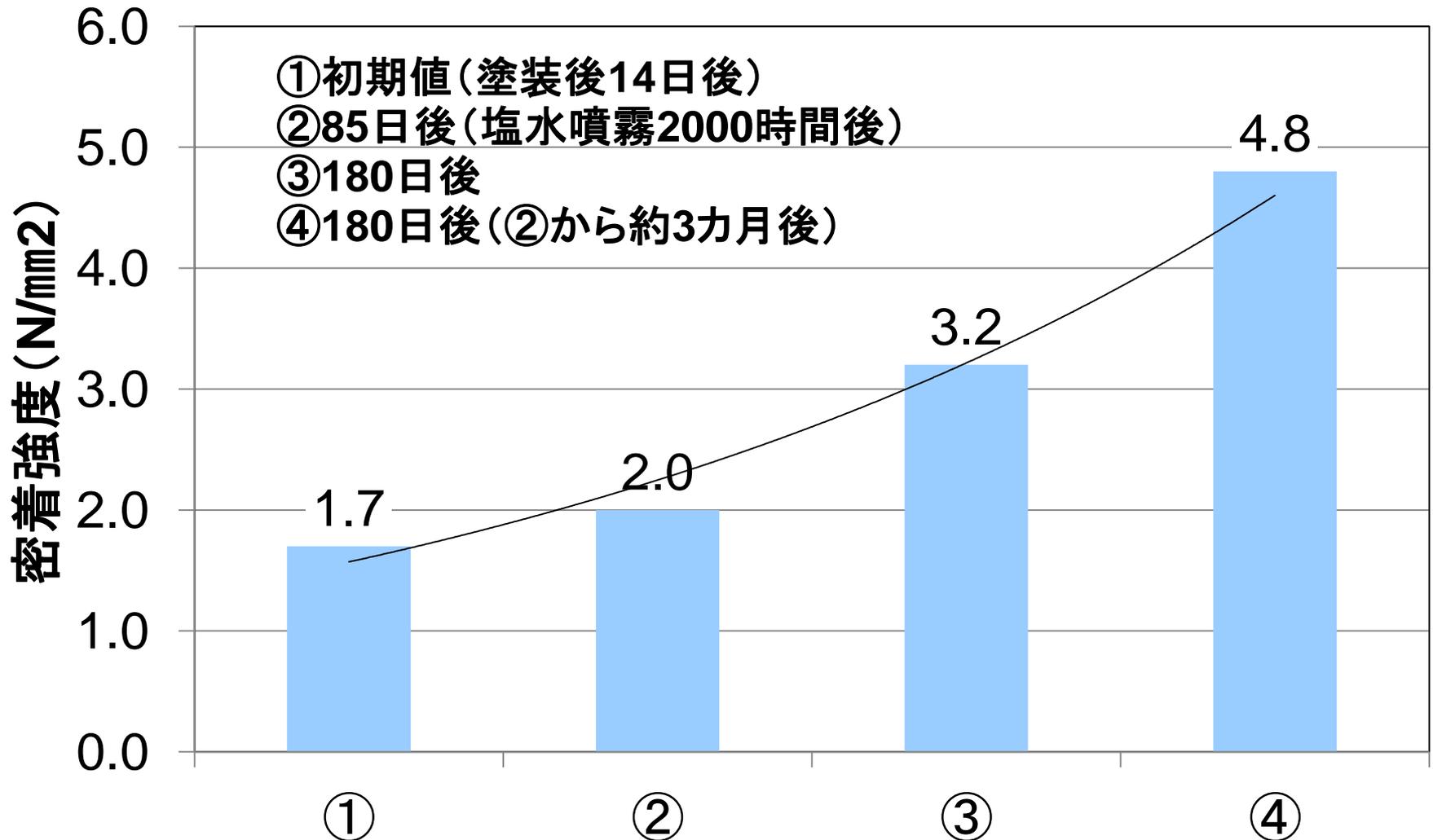
- a) ブラスト処理・・・機械的に除去
- b) リン酸等を用い中和処理
- c) 赤錆を生ずる迄放置

▼ 水素の放出時間

溶接棒の種類	自然放出の場合		加熱による放出の場合
	油性以外の塗装系	油性塗装系	(ビート面の加熱)
低水素系 (含有動溶接)	70時間以上	20時間以上	300°Cで15分
イルミナイト系	200時間以上	100時間以上	300°Cで15分

耐アルカリ性により溶接部の塗膜劣化無し。

⑨密着強度の経時変化



時間が経過すると密着強度は上昇する。

⑩鋼板界面の密着性

◆変性エポキシ

初期値:2.73MPa SST後:2.47MPa

初期 密着力 測定	ドーナツ側	塗膜側
密着力	3.4 MPa	
SST 2000hrs 後 密着力 測定	ドーナツ側	塗膜側
密着力	1.6 MPa	

界面破壊

◆スラグリートSR

初期値:0.83MPa SST後:1.07MPa

初期 密着力 測定	ドーナツ側	塗膜側
密着力	0.8 MPa	
SST 2000hrs 後 密着力 測定	ドーナツ側	塗膜側
密着力	1.0 MPa	

塗膜内破壊

スラグリートSRは塗膜内で破壊するので、鋼板界面を防食保護する。

⑪鋼材の残存塩分と特殊防錆剤の効果

付表－Ⅱ.1.2 処理方法別付着塩分除去効果

水洗い前の 付着塩分量	水洗		動力工具		動力工具とウェス拭き併用	
	処理後の付着塩分量	除去率 (%)	処理後の付着塩分量	除去率 (%)	処理後の付着塩分量	除去率 (%)
(NaClmg/m ²)	(NaClmg/m ²)		(NaClmg/m ²)		(NaClmg/m ²)	
218	20	90%	110	49%	52	76%

処理方法による付着塩分量について鋼道路橋塗装・防食便覧(社)日本道路協会発行 平成22年3月10日刷発行)P-Ⅱ 122

◆ 計算

水洗い前の付着塩分量に含まれる塩素イオン(Cl⁻)のモル数を求める。

$$(\text{Cl}^-)\text{モル数} = 0.218 \times \frac{35.5}{58.5} \times \frac{1}{35.5} = 0.00373$$

$$\begin{aligned} \text{NaCl} &= 58.5 && (\text{1グラム分子質量}) \\ (\text{Cl}^-) &= 35.5 && (\text{1グラムイオン質量}) \end{aligned}$$

スラググリードSR標準仕様に含まれる亜硝酸イオン(NO₂⁻)のモル数を求める。

スラググリードSR標準仕様の塗布量は500g/m²(下塗材1層塗 標準塗布量500g/m²)特殊防錆剤は、全質量の約4%含まれている(配合より算定)よって、500×0.04=20(g)の特殊防錆剤が含まれている。

$$(\text{NO}_2^-)\text{モル数} = 20 \times \frac{92}{132} \times \frac{1}{92} \times 2 = 0.30303$$

$$\begin{aligned} \text{特殊防錆剤} &= 132 && (\text{1グラム分子質量}) \\ (\text{NO}_2)_2^- &= 92 && (\text{1グラムイオン質量}) \times 2 \end{aligned}$$

$$\frac{(\text{NO}_2^-)\text{モル数}}{\text{Cl}^- \text{モル数}} = \frac{0.30303}{0.00373} = 81.2 \geq 1 \quad \dots \text{OK}$$

特殊防錆剤には、1分子当たり2モルの亜硝酸イオンが含まれているので、(Cl⁻)で求めた方法に2を乗じて求める。

$$\text{防錆可能な飛来塩分量} = (0.30303 - 0.00373) \times 58.5 = 17.50 (\text{NaClg/m}^2) = 17500 (\text{NaClmg/m}^2)$$

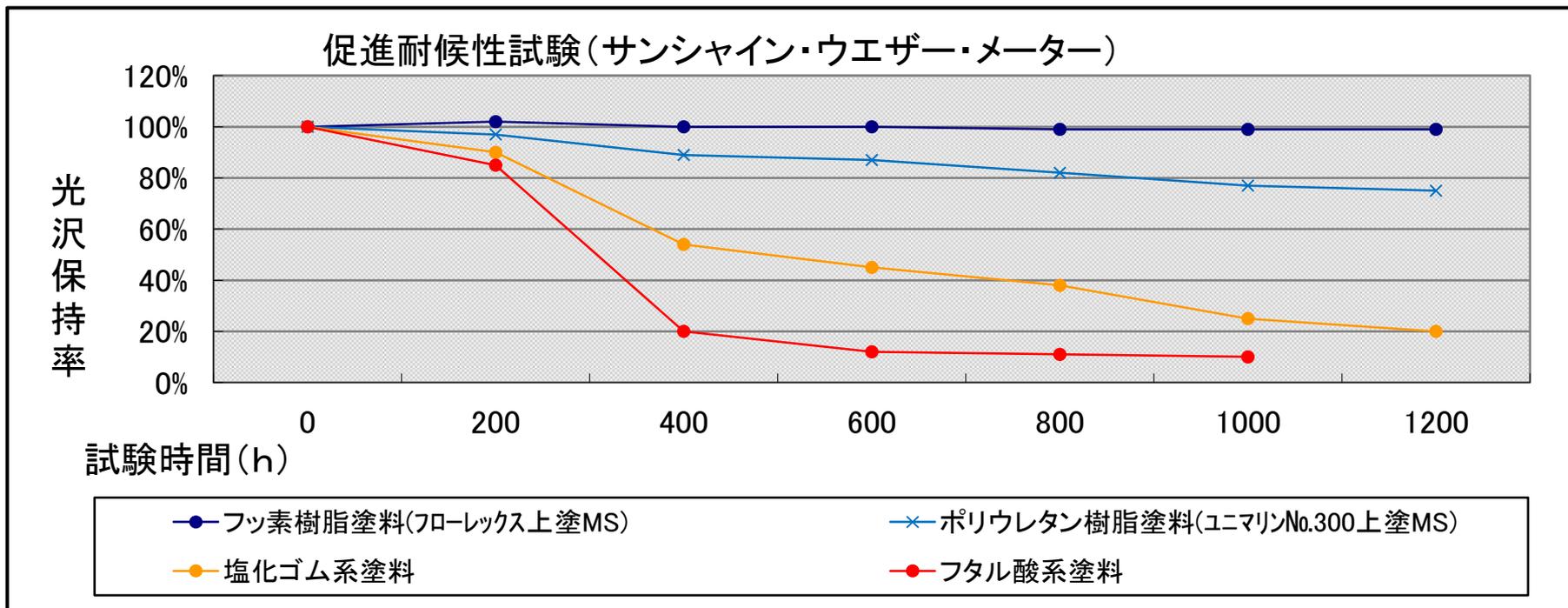
◆ まとめ

④防錆メカニズムの解明

・特殊防錆剤の防錆効果は、強アルカリ(pH≧10)でかつNO₂⁻/Cl⁻≧1で、最も大きい。

鋼材の塩分付着と特殊防錆剤のモル比の検討結果より、80～350倍の特殊防錆剤が塗膜中に含まれており、長期に亘る防錆効果が期待できる。

⑫塗膜の寿命(塗膜損耗速度から推定)



塗膜の種類	ふっ素樹脂塗膜	硬質ポリウレタン樹脂塗膜	軟質ポリウレタン樹脂塗膜	エポキシ樹脂塗膜
膜厚減少度/年あたり	0.33-0.43 μm/年	2 μm/年	4 μm/年	10 μm/年

【参考資料】防錆管理Vol.32、本四技報Vol.16より抜粋(S46/7~S56/8 10年間 御前崎にて曝露試験を実施した結果)

スラグリード SRのフローレックス上塗MS塗膜厚 : 25 μm

スラグリード SRの推定寿命 = $25 \mu / (0.5 \mu / \text{年}) = 50 \text{年程度}$

⑬屋外暴露試験結果

2008.4.2～2009.1.8(281日)1年後



変性エポキシ



アルカリ塗料



スラグリードSR-1 良好



スラグリードSR-2 良好



スラグリードSR-3 良好

2008.4.2～2012.1.12(1379日)3.8年後



変性エポキシ



アルカリ塗料



スラグリードSR-1 劣化



スラグリードSR-2 劣化



スラグリードSR-3 劣化

スラグリードSRは、硫化ガス雰囲気でも耐食性あり。

⑭変性エポキシ塗膜の寿命(実機煙突)

◆変性エポキシ実機塗装状況
(再塗装20年経過、 $60\mu \times 3層 + 30\mu \times 2層$)

欠陥部が生じると腐食が
加速し、塗膜剥離



溶接コーナー部は飛沫物の
集積、雨だまり等の腐食顕著

・プロテクト型の塗料は、損傷部から腐食し、その錆は、塗膜と鉄皮との界面に拡大膨張し、塗膜を剥離させる。



■ 施工実績

NYB 屋外排気設備
施工前



セメントサイロ
施工前



日産化学工業(株) 富山工場
施工前



NYB 屋外排気設備
施工3年後



セメントサイロ
施工後



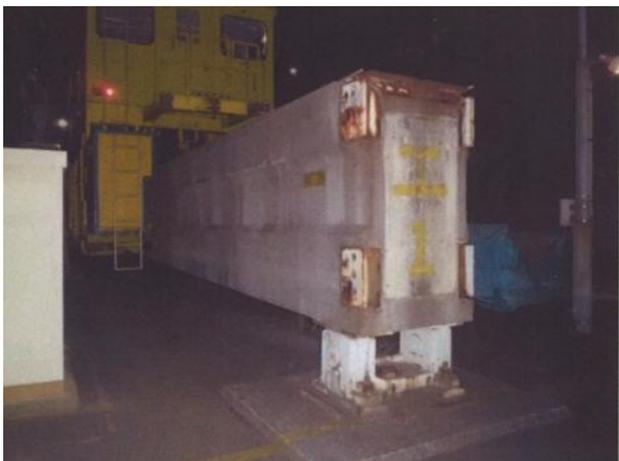
日産化学工業(株) 富山工場
施工後



施工実績

橋梁-可動支承

施工前



下塗塗布後

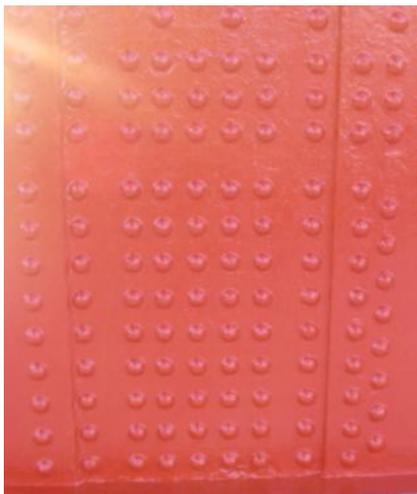


大橋-側橋脚

施工前



施工後



空港 テント広場

施工直後



施工2年後



施工実績

船舶貨物室

コンクリート壁面

20tダンプトラックアンダーシャーシ

飲料タンク床部

施工前



施工後



施工前



施工後



お問い合わせ先

⊕ ダイキ工業株式会社

福岡県北九州市小倉北区赤坂五丁目 6 番 6 4 号

TEL:093-541-6081

FAX:093-541-6516

Email : honsha@daiki-kogyo.co.jp

⊕ エス・エルテック株式会社

福岡県北九州市小倉北区赤坂五丁目 6 番 6 4 号

TEL:093-541-6101

FAX:093-541-6120

E-mail : info@sl-tech.co.jp

国際特許共同出願

“防食塗料組成物及びその製造方法
並びに鋼材の防食方法”