

高炉スラグと亜硝酸を活用した自己修復型防錆塗装材料

エス・エルテック(株) ○池田 佳絵 九州工業大学[院] 清水 陽一 日比野 誠

ダイキ工業(株)池田 幹友 エス・エルテック(株)山本 孝雄

Self-healing anticorrosive coating material using blast-furnace slag cement and nitrite.

Kae Ikeda / Youichi Shimizu / Makoto Hibino / Mikitomo Ikeda / Takao Yamamoto

1. はじめに

国内外の鉄鋼、総合化学、石油精製プラント等の多くは、海岸近くに設置され、塩害による腐食環境にさらされている。一方社会資本は新設から整備補修の時代へと入っており、特に、現有の社会資本はその大半が更新の時期にきているが、財源不足の理由から寿命の延伸が強く求められている。

亜硝酸イオンが鉄の腐食を抑制する効果は既に知られている。¹⁾ これを鋼構造体に塗装することで、鋼面を不動態化し、錆の進行が抑制され、鋼構造物の寿命を延伸させることが可能と考える。

その際、問題となるのは、亜硝酸イオンをいかにして鋼面に保持させるかである。

2. 塗膜構成、概念図

亜硝酸イオンを鋼面に保持するため、防錆層と表面保護層の塗膜構成を設定した。概念図を Fig 1 に示す。

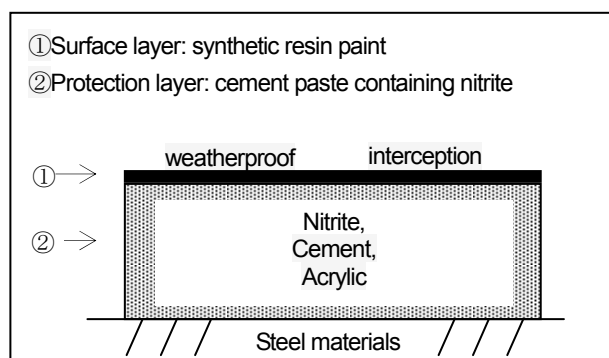


Fig 1 : Concept of hybrid protection layer proposed.

防錆層は亜硝酸イオンを保持するためセメントと水系アクリル樹脂を主要素とし、それらの溶出を遮断し、紫外線劣化などの外的劣化要因から保護するために表面保護層を防錆層の上に塗装する。

2・1 亜硝酸含有セメントペースト層 (防錆層)

亜硝酸イオンを含む防錆層を直接鋼面に塗布する。

工業利用可能な亜硝酸塩の種類は、亜硝酸ナトリウムや亜硝酸リチウム、亜硝酸カルシウム等が一般的であるが、安全性や流通コストを加味し、亜硝酸カルシウムを採用することとした。

また、セメントを配合することで塗膜がポーラスな状態になり、亜硝酸イオンが塗膜中を移動できるようにした。セメントのアルカリ雰囲気はアルカリ防食の効果も発現し、亜硝酸

イオンはアルカリ雰囲気中でさらに防錆効果を高める。

これらの材料を鋼面に密着させるため、水系アクリル樹脂で造膜させる。これにより、熱膨張率の高い鋼面に追従する伸び強度と密着強度を持たせることができています。

以上から、亜硝酸カルシウム、セメント、水系アクリル樹脂を混練したペーストを直接鋼面へ塗布し、高い防錆効果と塗膜性能を保持した防錆層を作る。

2・2 表面保護層

防錆層を構成する材料はすべて水系であり、防錆層のみの暴露では、アルカリ雰囲気消失、亜硝酸イオンの溶出が問題となる。そこで、表面保護層として、有機溶剤系樹脂塗料を塗装する。これにより、アルカリ雰囲気消失と亜硝酸の溶出を防ぎ、耐候性・耐水性・腐食因子の遮断層としての役割を果たしている。

3. 高炉スラグ混合セメント採用の効果

3・1 流動性の確保

防錆層を鋼面に直接塗布するためには、塗料としての流動性確保が不可欠となる。

セメント量に対して一定量にした亜硝酸カルシウム水溶液と、水系アクリル樹脂量を変化させて加えた混和液に、セメント、石膏、無機系粉体、混和材を配合した粉体を少量ずつ添加して5分間混練したペーストを作成した後、分離及び凝結の有無を5分置きに目視で判断し可使用時間を調べた。

セメントは JIS R 5210 に規定する普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種 (密度 3.02 / 粉末度 3,820cm²/g) を使用した。試験結果を table 1 に示す。

Table 1 : Usable period with kinds of cement

cement	Acrylic/cement(%)	Time(min)	Results
Ordinary portland cement	19	5	×
	29	5	×
	39	6	×
Slag cement	19	over 45	○
	29	over 45	○
	39	over 45	○

普通ポルトランドセメントを使用した場合、混練後5分程度で凝結し流動性が確保できなかった。一方、高炉セメントへ変更した場合、45分以上の流動性を保持することができた。

3・2 エトリンナイト量の変化

セメントの違いが流動性の違いを及ぼした原因を調べるため、生成物を粉末 X 線回析にて同定した。

セメント、石膏、無機系粉体、混和材を配合した粉体を 2 種類のセメントで各 25g 用意し、それぞれに、亜硝酸カルシウム 20% 水溶液を 18g 添加した後、手練りで 3 分混練した。混練 60 分後のペーストを、100ml のビーカーに 5g 量り取り、アセトン を 30ml 加え攪拌後、ろ過し、自然乾燥後 X 線回析を行った。

その結果、高炉セメントを使用したものは、ポルトランドセメントを配合したもの比べて、エトリンナイトのピークが大凡半減することがわかった。

エトリンナイトの減少により高炉セメントを使用したペーストは流動性が確保できたものと考えられる。

このことから、塗料としての作業性を保持するために高炉セメントを採用することとした。

4. 亜硝酸塩の効果

4・1 作業性への影響

高炉セメントを配合した粉体に対し、セメント量に対して一定量にした水系アクリル樹脂に亜硝酸カルシウム量を変化させた混和液を混練し、作業性への影響を調べた。

テーブルの上に置いた直径 55mm (上部) × 直径 40mm (下部) × 高さ 55mm の円筒形の容器に、ペーストを詰め、直ちに上へ取り去り、広がったペーストの最大直径とその直角方向の径を計測しそれを平均した。混練直後と混練から 60 分後の値を計測した。

試験結果を fig 2 に示す。

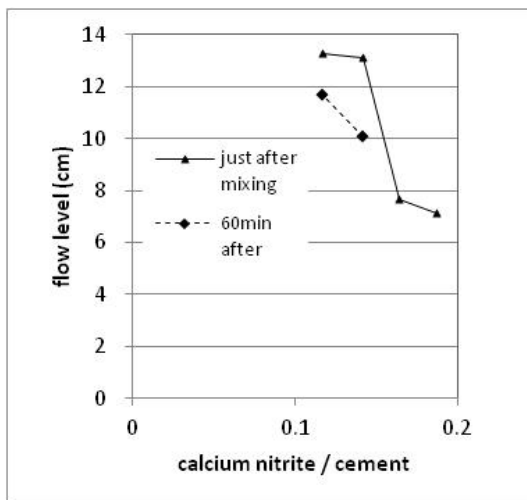


Fig 2 : Relationship between dosage of nitrite and flow diameter

刷毛で塗ることができ、塗膜として膜厚を保持できるフロー値は凡そ 7~14cm 程度である。セメントに対する亜硝酸量が大きくなると、フロー値が低下し、60 分後にはペーストが粘土状になるものもあった。多量の亜硝酸塩を添加するとフロー値が低下し作業性に影響があることがわかった。

4・2 防錆効果

防錆効果を確認するため、腐食促進試験を行った。

ブラスト板 (鋼材種 ; JIS G 3101 SS400, サイズ ; 70mm × 150mm × 3.2mm, 除せいで ; ISO8501-1 Sa2 1/2) に亜硝酸含有高炉セメントペースト 2 回、表面保護塗装 2 回、合計 4 工程を刷毛塗りし、2 週間の室温養生後、鋼素地まで達するクロスカットを入れた。各工程は 1 日に 1 工程とした。

また、比較のため、重防食塗料 (厚膜型変性エポキシ塗料 100 μm × 3 回, ウレタン樹脂塗料 30 μm) を同様に作成した。

4・3 試験方法

JISK5600-7-9 塗料一般試験方法—第 7 部 : 塗膜の長期耐久性—第 9 節 : サイクル腐食試験方法—塩水噴霧 / 乾燥 / 湿润 サイクル A 式 (200 サイクル = 1600 時間) での評価を行った。

4・4 試験結果

試験結果を Fig 3 に示す。

- (Ex. 1) 亜硝酸カルシウム 15% 水溶液含有
- (Ex. 2) 亜硝酸カルシウムなし
- (Ex. 3) 重防食塗料

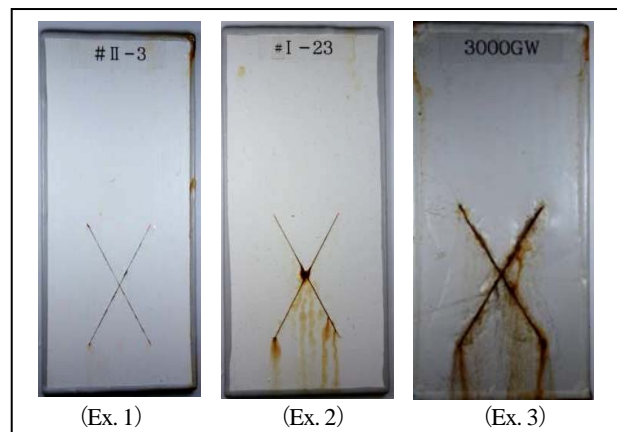


Fig 3 : Determination of resistance to cyclic corrosion conditions

(Ex. 3) ではクロスカット全体から錆が進行しているのに対し、高炉セメントと亜硝酸カルシウムを配合する (Ex. 1) が最も高い防錆効果を発揮している。

4・4 考察

一般的な塗装では、鋼面を被覆することで、腐食の進行を防ぐため、一度傷が入った箇所からは腐食が進行する。一方、開発品では、塗膜自身が持つアルカリ雰囲気と亜硝酸の防錆効果 (自己修復効果) で、鋼材の腐食の進行を抑制していることが推察される。

参考文献

- 1) INHIBITING ACTION OF CALCIUM NITRITE ON CARBON STEEL REBARS : M. Ramasubramanian, B. S. Haran, S. Popova, B. N. Popov, M. F. Petrou, Associate Member, ASCE, and R. E. White, JOURNAL OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING / JANUARY/FEBRUARY (2001)