

高炉スラグ混合セメント系防食塗料の防食性評価 EVALUATION FOR ANTI-CORROSION PERFORMANCE OF CEMENT-BASED UNDERCOAT MIXED WITH BLAST-FURNACE SLAG

○天野 佳絵^{*1} 森山 実加子^{*1} 貝沼 重信^{*2} 井上 大地^{*3} 石原 修二^{*4}
Kae AMANO^{*1} Mikako MORIYAMA^{*1} Shigenobu KAINUMA^{*2} Daichi INOUE^{*3} Shuji ISHIHARA^{*4}

ABSTRACT The cement-based anti-corrosion paint mixed with blast furnace slag passivates the steel substrate to maintain the steel material in an alkaline environment. In addition, it has the action of reducing rust to a stable oxide by the contained nitrite ion. The authors considered this as an anti-corrosion base material to apply to improve the anti-corrosion performance of new and repair paint system. The corrosion accelerated test results confirmed that the anti-corrosion performance was improved. Moreover, the effect of corrosion protection was compared with that of repair paint. It showed that, the effect of the cement-based paint on corrosion protection equal to or better than the organic zinc-rich paint with blast treatment.

Keywords: 防食, セメント系塗料, 高炉スラグ, 下地材, 不動態化
anti-corrosion, cement-based paint, blast furnace slag, undercoat, passivation

1. はじめに

鋼構造物の防食法として、一般的な塗装については、予防保全のための新設塗装系と、延命化のための補修塗装系を、それぞれ適切に選択する必要がある。

新設塗装では、部材の自由縁となる角部は、塗膜厚の確保が困難な部位で、防食上の弱点となる可能性がある。また、工場塗装から現場塗装の期間があることや、運搬や組立時に生じたキズなどから、現場塗装後に腐食が進行することが少なくない。

一方、補修塗装系では、素地調整の程度で腐食による再劣化の程度が異なることが明らかになっ

てきている[1]。しかし、環境やコストの制約上、例えばサンドブラストなどの腐食因子を除去する工法を、全てに用いることは難しい。

本研究では、高炉スラグ混合セメント系防食塗料（以下、セメント系塗料）[2,3]を防食下地として用いた。セメント系塗料は高炉スラグ混合セメントB種（JIS R 5211）を主成分とし、鉄筋の防さび処理剤（JIS A 6205）として亜硝酸塩を配合している。これらを合成樹脂エマルジョンと混合することで、鋼面に塗布可能とし、かつ、密着性を有する水性のペーストとした。その防食メカニズムは、セメント由来のアルカリ条件下で亜硝酸塩が作用し、 $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ （赤さび）の Fe^{III} の一部が還元され、 $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ （黒さび）が鉄表面に形成されることで、不動態皮膜として機能していると考えられている。

これらの機能が新設時の弱点である角部の防食性を高め、現場塗装前後に生じた欠陥部からの腐食進展を予防し、さらに、補修塗装時の延命に寄与することが期待される。

本稿では、鋼道路橋防食便覧[4]に示される新設塗装系と補修塗装系に基づき、腐食促進試験後の表面性状とふくれ体積を比較し、その後生成された腐食生成物のX線回折をした結果について報告する。

*1 エス・エルテック㈱ (〒802-0032 福岡県北九州市小倉北区赤坂5丁目6番64号)

*2 第2種正会員
博士（工学）准教授 九州大学大学院 工学研究院社会基盤部門（〒819-0395 福岡市西区元岡744番地）

*3 第1種正会員
㈱三井 E&S 鉄構エンジニアリング 技術本部 西部橋梁設計部（〒550-0004 大阪府大阪市西区鞠本町1丁目5番15号）

*4 博士（工学）㈱三井 E&S マシナリー 技術開発総括部 玉野開発室（〒706-8651 岡山県玉野市玉3丁目1番1号）

表-1 新設塗装時にセメント系塗料を追加した塗装仕様詳細

基本塗装系		C-5塗装系		F-11塗装系	
塗装工程		塗料名	目標塗膜厚	塗料名	目標塗膜厚
防食下地材	素地調整	プラスト処理 ISO Sa2 1/2	—	プラスト処理 ISO Sa2 1/2	—
	防食下地	無機ジンクリッヂペイント	75μm	無機ジンクリッヂペイント	75μm
	ミストコート	エポキシ樹脂塗料下塗	—	エポキシ樹脂塗料下塗	—
	追加防食下地①	セメント系塗料	150μm	セメント系塗料	150μm
追加防食下地②(水系塗料)		水系エポキシ樹脂塗料	60μm	水系エポキシ樹脂塗料	60μm
下塗		エポキシ樹脂塗料下塗	120μm	超厚膜形変性エポキシ樹脂塗料	300μm
中塗		ふつ素樹脂塗料用中塗	30μm	ふつ素樹脂塗料用中塗	30μm
上塗		ふつ素樹脂塗料上塗	25μm	ふつ素樹脂塗料上塗	25μm
目標膜厚(A)基本塗装系		—	250μm	—	430μm
膜厚(B)=(A)+追加防食下地①②		—	460μm	—	640μm

表-2 補修塗装時の塗装仕様詳細

塗装系	Rc-I 塗装系			セメント系塗料			Rc-III 塗装系		
	塗装工程	塗料名	目標塗膜厚	塗装工程	塗料名	目標塗膜厚	塗装工程	塗料名	目標塗膜厚
素地調整	プラスト処理 ISO Sa2 1/2	塗膜厚	—	素地調整	3種ケレン	塗膜厚	素地調整	3種ケレン	塗膜厚
防食下地	有機ジンクリッヂペイント	75μm	防食下地	セメント系防錆塗料	180μm	下塗	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	60μm	
下塗	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	60μm	防食下地	セメント系防錆塗料	180μm	下塗	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	60μm	
下塗	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	60μm	プライマー	弱溶剤エポキシ樹脂塗料	60μm	下塗	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	60μm	
中塗	弱溶剤形ふつ素樹脂用中塗	30μm	中塗	弱溶剤形ふつ素樹脂用中塗	30μm	中塗	弱溶剤形ふつ素樹脂用中塗	30μm	
上塗	弱溶剤形ふつ素樹脂塗料上塗	25μm	上塗	弱溶剤形ふつ素樹脂塗料上塗	25μm	上塗	弱溶剤形ふつ素樹脂塗料上塗	25μm	

2. 試験方法

2.1 新設塗装仕様の腐食促進試験

試験体には $150 \times 70 \times 3.2\text{mm}$ の冷間圧延鋼板 (JIS G 3141/SPCC-SD) を使用し、表-1 に示す C-5 塗装系と F-11 塗装系に追加防食下地の有無で計 4 種類となるようスプレー塗装した。その後、図-1 に示すように、試験体下端部から 10mm 離れた位置に、長さ 70mm、幅 1mm および 6mm の切削傷を精密機械加工により導入した[5]。切削傷が鋼面まで達するように、各仕様の最大乾燥塗膜厚に 200μm を加えた数値を切削深さとした。背面および端部はエポキシ樹脂塗料で被覆した。複合サイクル試験 (JIS K 5600-7-9) に規定されるサイクル A に最大 210 サイクル供した後、表面性状をレーザーフォーカス深度計 (スポット径 : 30μm, 分解能 : $\pm 0.05\mu\text{m}$) を用いて、0.2mm ピッチで測定した。また、この測定結果に基づき、各塗膜における塗膜のふくれ体積を算出した。なお、ふくれ高さは、未腐食領域における塗膜高さの上位 95% を閾値と設定し、この値に比して高い領域を抽出して算出した。

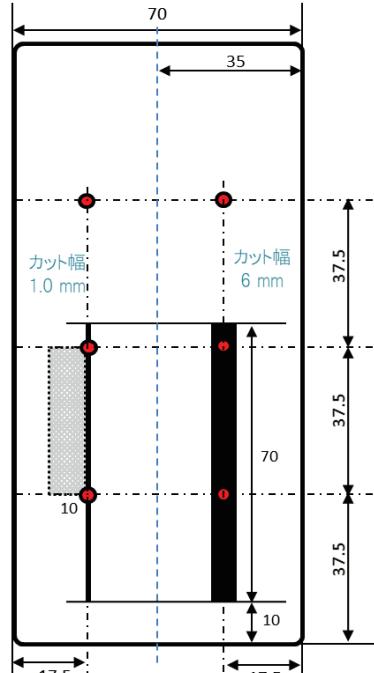


図-1 試験体図
● 膜厚測定箇所
■ XRD用腐食生成物採取箇所

図-1 試験体図

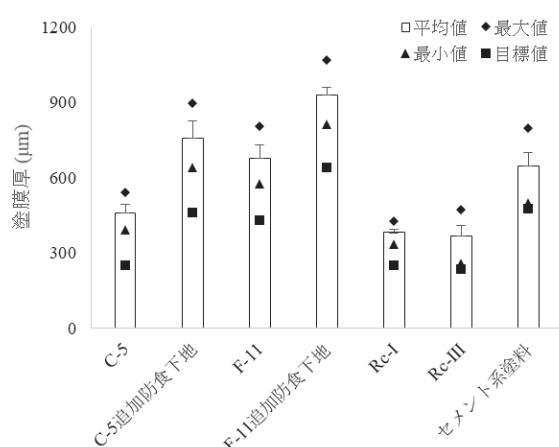


図-2 実測塗膜厚測定結果

2.2 補修塗装仕様の腐食促進試験

セメント系塗料を単独で使用した塗装系の防食効果を、鋼道路橋防食便覧に示される Rc-I 塗装系および Rc-III 塗装系と比較した。セメント系塗装系は、表-2 に示すように、下塗の代わりに防食下地層として 2 層塗付し、合計 5 層を塗装した。セメント系塗装系と Rc-III 塗装系に用いたさび鋼板は、2.1 と同様の鋼板を福岡県北九州市小倉北区赤坂海岸地区に 1 カ月間暴露し、その間、さびの成長を促進するため、週に 1 度、海水へ溝漬けした。さびの厚さは、平均 80 μm 程度であった。また、常温の純水に浸漬後、超音波装置に 10 分静置して抽出したさび鋼板残置塩分量は、120mg/m² であった。素地調整には不織布研磨材を使用し、浮きさびを除去した。試験片の中には、電動工具（ニードルハンマー）でも除去できない固着さびを形成したものもあった。これらは素地調整の種類を固着さびの有無で区別した。その他は 2.1 と同様に腐食促進試験を実施した。

2.3 X 線回折法による腐食生成物の分析

Rc-I 塗装系およびセメント系塗装系において、腐食促進試験 210 サイクル経過後の切削傷端部、塗膜下の腐食生成物を採取した。採取箇所を図-1 に示す。採取した腐食生成物をメノウ乳鉢で粉碎した後、ガラス板上で平らに設置し、粉末 X 線回折法（以下、XRD）により分析を行った。測定装置には RIGAKU Ultima IV を用い、測定条件は以下とした。線源 : Cu-K_{α1} 線、X 線波長 : $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ 、スキャン速度 : 2° /min、管電圧 : 30kV、管電流 : 40mA。なお、分析用の試験片の素地調整は、腐食促進試験後の腐食生成物にのみ着目して分析するため、いずれもサンドブラスト鋼板を

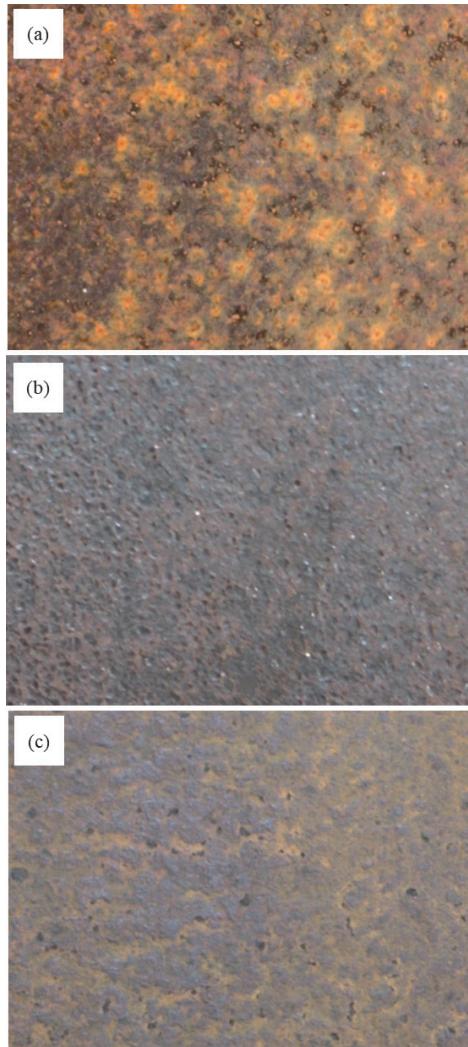


図-3 素地調整前後のさび性状

(a) 素地調整前 (b) 固着さび無 (c) 固着さび有用いた。

3. 試験結果

3.1 実測塗膜厚とさび厚測定結果

実測塗膜厚の測定結果を図-2 に示す。塗装完了後、全ての試験片を電磁誘導式膜厚計（測定精度 : 1 μm 、分解能 : 1 μm (0 ~ 999 μm)、10 μm (1 ~ 8mm)）で測定し、平均値を求め、実測塗膜厚とした。目標塗膜厚と実測塗膜厚の差異は、新設塗装系では、200~300 μm 程度、補修塗装系では 130 μm 程度であった。これは、スプレー塗装により、小さい面積を塗装したため、想定より塗膜厚が大きくなつたと考える。どの水準も同程度に目標値より高い膜厚となつており、比較評価可能と判断した。

表-3 新設塗装系腐食促進試験後の表面性状 (120サイクル)

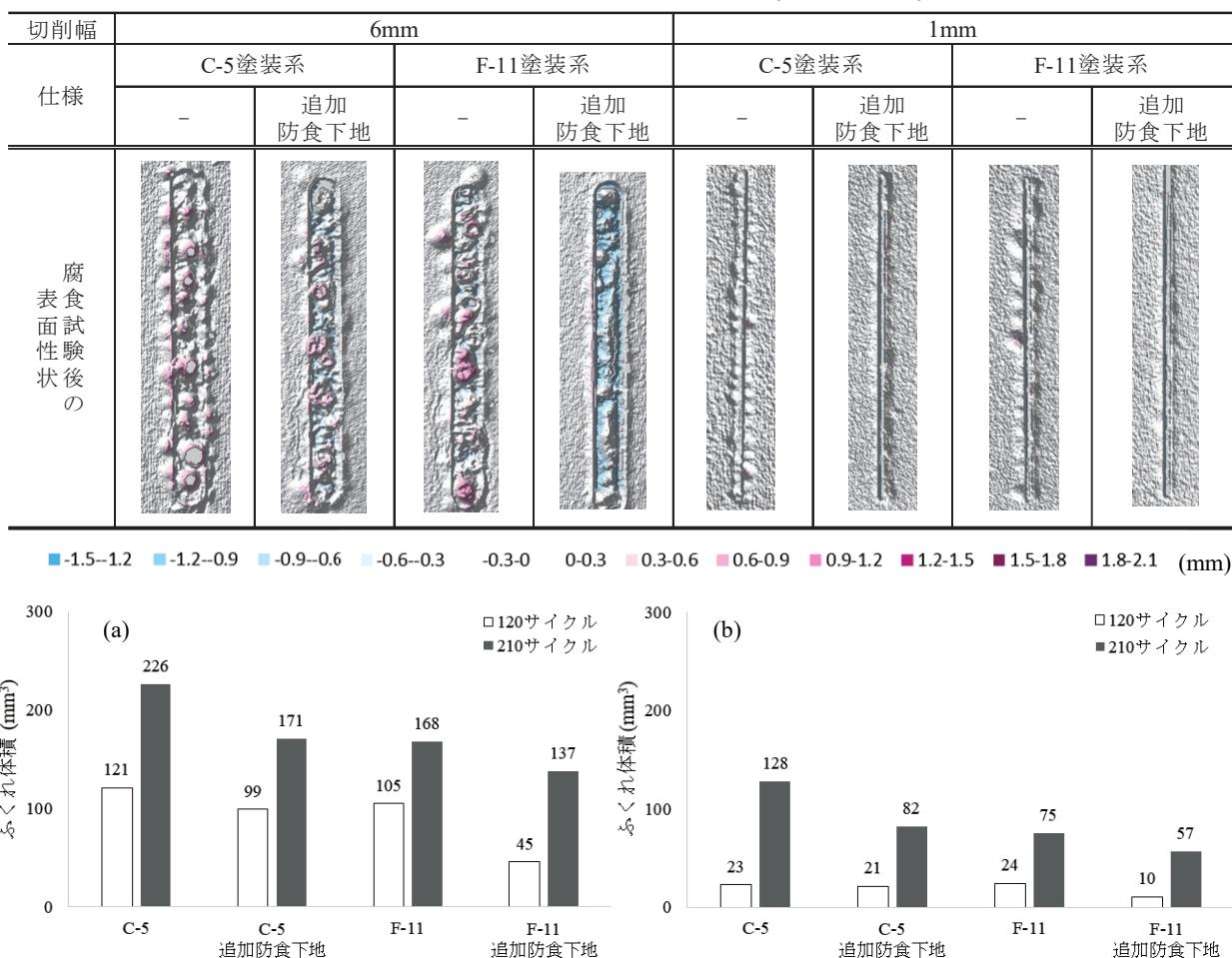


図-4 ふくれ体積比較

(a) 切削幅 6 mm (b) 切削幅 1 mm

セメント系塗料を追加した塗装系の付着性については、先行研究[6]で、約 2N/mm^2 の付着引張強度を確保できることを確認している。その破断面はセメント系塗料の凝集破壊であることから、上下層の塗装系と密着し、一体となって挙動すると言える。また、弱点となる角部にセメント系塗料を追加して用いることで、塗膜厚を確保しやすくなる。その効果を利点としているため、セメント系塗料の追加の有無で、塗膜厚の異なる塗装系の防食効果を並列で評価することとした。

補修塗装系の防食性評価に用いたさび鋼板の素地調整前後のさび性状を図-3に示す。素地調整後の平均さび厚は、固着さび無しの場合約 $20\mu\text{m}$ 、固着さび有りの場合約 $70\mu\text{m}$ であった。

セメント系塗料は、一般的な塗料の顔料に比して粒子径の大きい高炉スラグ混合セメントを主成分としている。これは、必ずしも平滑ではない素地調整後のさび厚の高低差を埋め、さらに、防

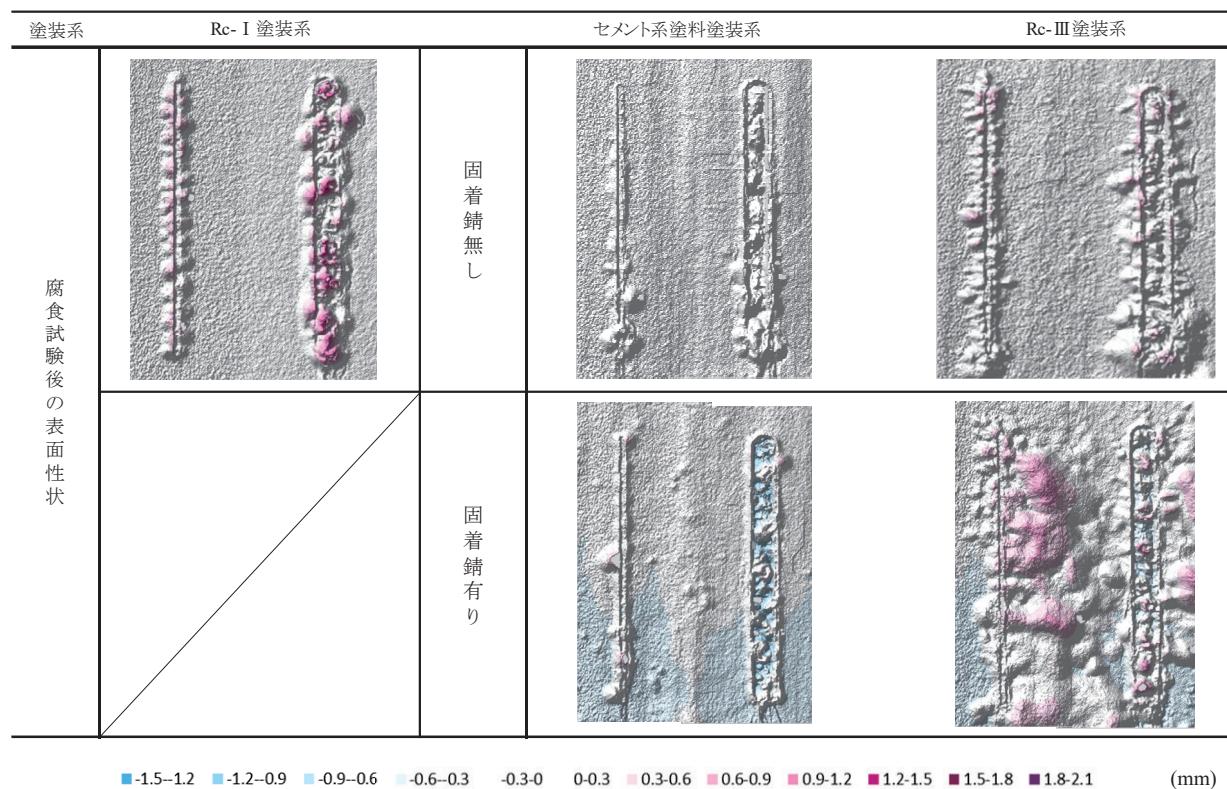
食層に防食因子を極力多く保有させることで、防さび効果の平均化を狙っている。

3.2 新設塗装系の腐食促進試験結果

腐食促進試験 120 サイクル後の表面性状を表-3に示す。セメント系塗料を追加していない塗装系は、切削傷の両端部から円形に連鎖してふくれが発生しているのに対し、セメント系塗料を追加した塗装系では、ふくれはほぼ観察されなかった。このふくれは、切削傷から侵入した腐食因子（塩、水分、酸素）により成長したさびと考えられる。

また、切削幅が防食効果に及ぼす影響を検討した。C-5 と F-11 塗装系では、切削幅 1mm に比べて切削幅 6mm は、ふくれの径が大きい。切削幅が大きいほど、鋼材の露出面が大きくなるため、鋼材露出面に生成したさびに腐食因子が滞留し易くなる。その結果、滞留した腐食因子が塗膜下に侵入し、ふくれが大きくなったと考える。一方、F-11 にセメント系塗料を追加した塗装系では、切

表-4 换修塗装系腐食促進試験後の表面性状(120サイクル)



削幅による切削傷端部のふくれの発生状況に大差はなかった。

さらに、腐食促進試験を120サイクルおよび210サイクルした時点のふくれ体積の算出結果を図-4に示す。C-5, F-11いずれの塗装系でも、セメント系塗料を追加した系で、ふくれ体積が小さくなっている。これらの結果から、削幅が増大し、腐食因子が侵入しやすい状況であっても、防食性能が向上することが確認できた。

腐食促進試験による切削傷周辺の塗膜ふくれと実環境の暴露角部からのふくれが同様の傾向にある[7]との報告もされており、実構造物にセメント系塗料を防食下地材として追加することで防食性能の向上が期待できる。

これらの効果はアルカリ雰囲気や亜硝酸イオンの還元効果に起因するものと考えるが、比較塗装系に対して膜厚を増したことによる影響は、今後、検討する必要がある。

3.3 换修塗装系の腐食促進試験結果

換修塗装系の腐食促進試験後の表面性状を表-4に示す。Rc-I塗装系の評価には、屋外暴露さび鋼板ではなく、予めプラスト処理をした鋼板を使用している。そのため単純に比較はできないが、Rc-I塗装系に比して、素地調整のグレードの低いセメ

ント系塗料は削幅によらず、切削傷端部からのさびの発生が少なかった。この結果から、セメント系塗料を用いることで、素地調整のグレードの低減が可能と考える。

また、Rc-III塗装系とセメント系塗料塗装系を比較した場合、セメント系塗料塗装系の方がさびの進行を抑える効果が確認された。さらに、Rc-III塗装系において固着さびの有る試験片では、切削傷端部から離れた箇所から、さびが著しく成長している。

一方、セメント系塗料塗装系では、固着さびの有無によらず、さびの進行を抑制していた。鋼道路橋防食便覧で示される素地調整程度3種は、電動工具や手工具を用いて、浮きさびやさびこぶなどの不良部を除去することと推奨されるが、鋼構造物を均一に素地調整することは難しい。また、除去されず残置されたさびの中には、内在塩を含むことも少なくない。セメント系塗料は、このような環境下でもその防食メカニズムにより塩分を起因とする腐食の進行を制御可能にすることが期待される。

ただし、本試験結果は、さびと内在塩を模擬的に作製したものであり、腐食量や内在塩に対する防食効果の閾値は不明である。実際の鋼構造物では、不良部の除去はできる限り行うべきと考える。

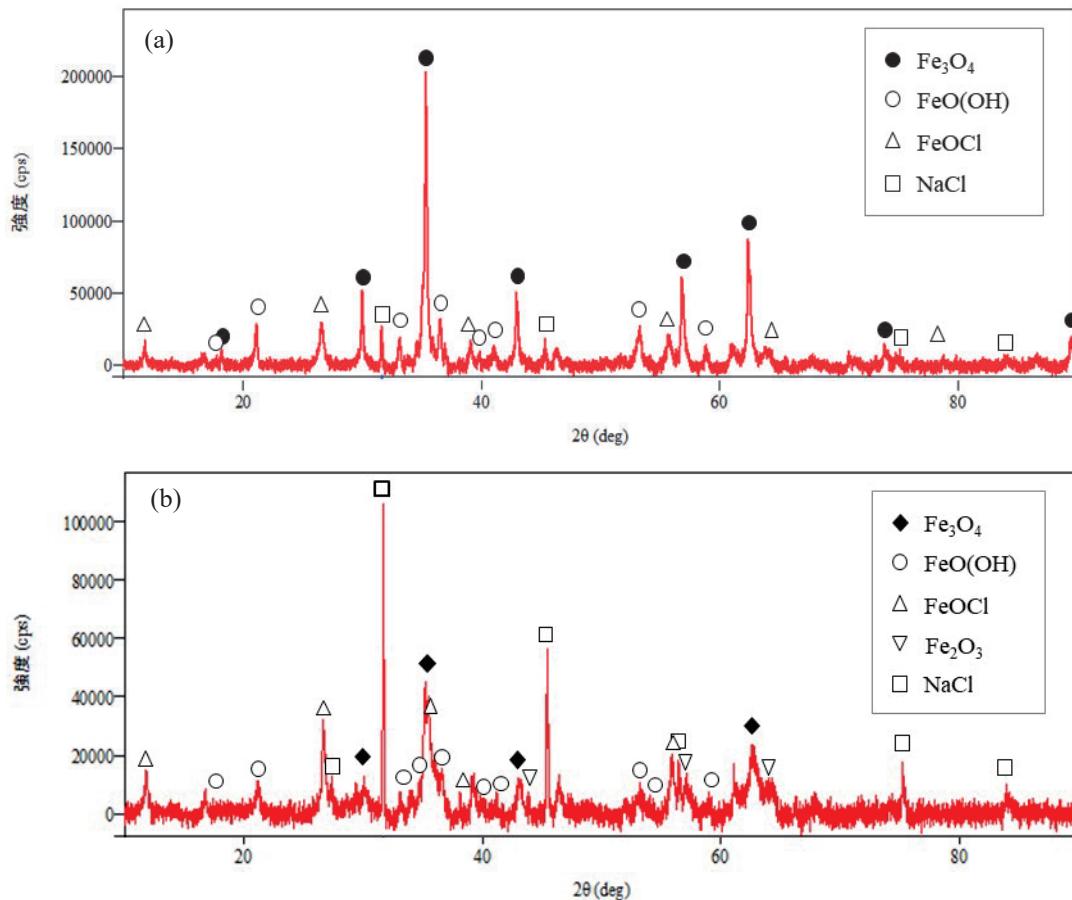


図-5 Rc-I 塗装系塗膜下の腐食生成物の XRD パターン
(a) Rc-I 塗装系 (b)セメント系塗料塗装系

3.4 X 線回折法による腐食生成物の分析結果

Rc-I 塗装系とセメント系塗料塗装系の塗膜下における腐食生成物の XRD パターンを図-5 に示す。

XRD 分析の結果、いずれもマグネタイト (Fe_3O_4) を主成分とする鉄の酸化物であることが判明した。また、セメント系塗料塗装系の試料のピークは半値幅が大きく、鉄酸化物の結晶子が小さいことを示している。腐食生成物の粒子生成過程では、生成する粒子の組成と構造は、イオン濃度、アニオンの種類、および pH、などが影響するとされている[8]。これらの結果から、セメント系塗料塗装系の塗膜下に生成した鉄酸化物は、セメント由来のアルカリ雰囲気と亜硝酸イオンの影響を受けていると推察される。この鉄酸化物がどのように防さび効果に寄与するかは、今後の検討課題である。

4. まとめ

本研究では、鋼道路橋防食便覧に示される新設塗装系と補修塗装系に基づき、腐食促進試験後の表面性状とふくれ体積を比較し、その後生成された腐食生成物の XRD 分析を行った。本研究で得られた主な結果を以下に示す。

- (1) C-5 と F-11 の新設塗装系に追加防食下地としてセメント系塗料を用いることで、ふくれ体積の視点から防食性能が向上すると言える。
- (2) セメント系塗料塗装系のさび発生の抑制効果は、ふくれ体積の視点から Rc-I と Rc-III の補修塗装系に比して大きい。
- (3) セメント系塗料は、内在塩を含む固着さびがある場合についても防食効果を発揮する。
- (4) 腐食生成物の XRD 分析から、セメント系塗料塗装系の塗膜下では、塗膜が保有するアルカリ雰囲気と亜硝酸イオンが影響した鉄酸化物を形成していると推察される。

参考文献

- [1] 西崎到, 富山禎仁 : 現場塗装時の外部環境と鋼構造物塗装の耐久性の検討, 国立研究開発法人土木研究所平成 26 年度成果報告書, No.7, 2014.
- [2] 森山実加子, 天野佳絵, 池田幹友, 高瀬聰子, 清水陽一 : 高炉スラグ混合セメント系防食塗料組成物の挙動と防さびメカニズム, 材料と環境, Vol.67, No.2, pp.78-82, 2018.
- [3] 天野佳絵, 森山実加子, 池田幹友, 日比野誠, 貝沼重信 : 高炉スラグ混合セメント系防食塗料の防食特性に関する電気化学的検討, 材料と環境, Vol.67, No.8, pp.331-335, 2018.
- [4] 日本道路協会 : 鋼道路橋防食便覧, p.II-33, p.II-64, p.II-118, 2014.
- [5] 貝沼重信, 八木孝介, 郭小竜, 小林淳二, 佐島 隆生 : 防食皮膜試験体に導入するクロスカットの機械加工法に関する基礎的検討, 鋼構造年次論文報告集, Vol.24, pp.733-739, 2016.
- [6] 貝沼重信, 井上大地, 天野佳絵, 森山実加子, 石原修二 : セメント系塗料の鋼材角部防食下地材への適用に関する基礎的検討, 鋼構造年次論文報告集, Vol.26, pp.736-743, 2018.
- [7] 岩井正敏, 斎藤隆司, 田中尚義 : 屋外暴露による塗装鋼板の耐久性, 神戸製鋼技法, Vol.50, No.2, pp.6-9, 2000.
- [8] 石川達夫 : 鉄酸化物の生成と構造, 材料と環境, Vol.46, pp.416-417, 1997.