



高炉スラグ混合セメント系防食塗料組成物の挙動と防錆メカニズム

森山実加子^{1)*}, 天野佳絵¹⁾, 池田幹友²⁾, 高瀬聡子³⁾, 清水陽一³⁾

¹⁾ エス・エルテック株式会社

²⁾ ダイキ工業株式会社

³⁾ 九州工業大学

Behavior and Rust Antirust Mechanism of Blast Furnace Slag Mixed Cement System Anticorrosive Paint

Mikako Moriyama¹⁾, Kae Amano¹⁾, Mikitomo Ikeda^{2)*}, Satoko Takase³⁾ and Youichi Shimizu³⁾

¹⁾ *SLtech co., LTD.*

²⁾ *Daiki Industry co., LTD.*

³⁾ *Kyushu Institute of Technology*

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 802-0032 北九州市小倉北区赤坂 5-6-64 (5-6-64 Akasaka, Kokurakita, Kitakyushu, 802-0032, Japan)
E-mail: info@sl-tech.co.jp

In this study, we focused on the combination of blast furnace slag mixed cement that imparts alkalinity, and nitrite that has proven in rust prevention treatment method of reinforced concrete. Also influence of these compositions on rust prevention of iron and verified the mechanism was discussed.

In order to observe the influence of alkaline powder and nitrite on iron, iron plates were immersed in aqueous solutions in which these additives were added as model samples. XPS analyses of the surface of iron plate immersed for 14 days, revealed that a large amount of adsorbed oxygen considered to nitrite ion was existed on the iron surface of the sample treated in containing nitrite.

As for the energy state of iron, only the test piece containing nitrite ion showed lower peak, suggesting the adsorption of nitrite ion to the iron surface.

In the actual steel sheet sample, an intermediate layer was composed of mainly iron and oxygen was confirmed at the interface between under coat containing nitrite and steel plate.

Key words : blast furnace slag mixed cement, alkaline powder, nitrite ion, passive film

1. 緒 言

鋼構造物の塗装による防食工法¹⁾は、錆落としが不十分なままでは塗膜下で錆が成長し、ふくれや塗膜割れが生じ、剥離を引き起こす。そのため、塗装前の素地調整では、ブラスト処理を適用し、錆、旧塗膜を全て除去し鋼材面を露出させてから塗装すべきであるが²⁾、周辺環境やコストの制約上、ブラスト処理ができず、動力工具や手工具による処理程度の錆層が残存した状態で塗装することも少なくない。また、錆落としが十分に行われた場合でも、塗膜に傷が入れば、損傷部から腐食因子が進入し、一度錆が発生すると、錆の形成を止めることができないなどの課題がある。

一方で、コンクリート中の鉄筋は、錆が発生した状態でも未処理のまま埋設するのが一般的である。これは、セメントの水和により生じた水酸化カルシウムが、pH12.6以上の高アルカリ雰囲気を提供し、鉄表面に不動態皮膜が形成され、鉄筋を腐食から保護するからである³⁾。また、鉄筋の防錆剤として一般的に使用されている亜硝酸塩は、海砂を使用したコンクリートの骨材の鉄筋

腐食が問題視された際に、日本が世界に先駆けて、その防錆効果を実証した薬剤であり^{4),5)}、軽微な錆落としで、長期的に作用する防錆剤として使用されている。この場合、亜硝酸塩としては、種々の亜硝酸塩が使用されているが、亜硝酸カルシウムを用いた場合、異常凝結を起こすことが問題であり、一方、亜硝酸リチウムを用いた場合、凝結は制御されるがコスト的に問題がある^{6),7)}。これらはコンクリート中の鉄筋への適用のみであり、鋼構造物への適用事例はない。また、亜硝酸塩の塗料としての適用については、亜硝酸の安定性向上が必要なため、その顔料化が難しく、実現されていないと報告されている⁸⁾。

以上のことから、コンクリートのアルカリ条件中での亜硝酸塩の長期的な防錆効果に着目し、これらを組み合わせることで、コンクリート中の鉄筋に対する防錆処理と同様な効果を鋼構造物の鋼板表面に適用することを目的とした塗料化を検討した⁹⁾。その結果、鉄鋼業の副産物である高炉スラグ微粉末を添加したセメントと亜硝酸カルシウムを亜硝酸塩として用いた塗料が、防錆効果と付着力の高い塗膜を形成することが分かった。

本研究では、各組成物(亜硝酸カルシウム、高炉スラグ混合セメント、上塗り)の影響と塗料の防錆メカニズムについて、モデルサンプルおよび実鋼板を使用して検討した。

2. 実 験

2.1 塗料

構成材料には、コンクリートのアルカリ条件を得るために、高炉スラグ混合セメントなど(以下、アルカリ粉体と呼ぶ)を用い、これに亜硝酸塩(亜硝酸カルシウム)を防錆剤として用いた。これらを付着強度の付与と塗料化するためのアクリル樹脂系エマルジョンとともに水溶性のペーストとした。このアルカリ粉末ペーストを防錆の役割を担う下塗りとし、鋼材に直接塗布した。その上に防水保護膜としての高分子ペーストを塗布する2層構造の塗膜を形成し、それぞれの構成材料の効果を検討した。なお、下塗り塗膜の形成プロセスは、初期に、ポリマー中の水分が蒸発することで膜が形成され、鋼材との密着性をポリマーが補う。長期的には、セメントと水との水和反応によって硬化し、多量のポリマーの存在下で柔軟性を有する膜を形成する。

2.2 モデルサンプル(鉄プレート)でのアルカリ粉体と亜硝酸塩の錆抑制効果の調査

各塗料組成の防錆挙動を調査するため、各試験溶液に鋼材のモデルとして、鉄プレート(ニラコ社製、純度99.5%)を14日間浸漬し、鉄の表面の錆形成状態の目視観察およびX線光電子スペクトル(XPS)により界面付近の元素の化学状態分析を行った。XPS分析では、アルゴンエッチングを行い、数Åずつ剥離して露出した面に対して分析を行うことを繰り返した。なお、エッチング深さはサンプルの硬さに依存するために定量できないが、深さ方向の定性的な分析は可能である。Table 1に試験溶液条件を示す。

2.3 実鋼板腐食促進試験での塗膜組成の影響調査

下塗り中の高炉スラグ微粉末量と上塗りの樹脂の種類を変えた塗膜を実際の鋼構造物の構成材料である鋼板に塗布し、錆形成を促進する複合サイクル試験2000hを実施した。試験条件は、JIS K 5600 サイクル A を採用し、塩水噴霧(5% NaCl aq, 35°C, 2 h)→乾燥(60°C, 25% RH, 4 h)→湿潤(50°C, 98%RH, 2 h)で1サイクルとなる。

Table 2に検討した塗膜構成を示す。試験後の各鋼板サンプルは、電子線マイクロアナライザー(EPMA)で鉄と塗膜の界面を断面方向から元素分布分析し、界面生成物の形態を調査した。また、XPSにより、鉄と塗膜の界面の化学状態を分析するため、一般部(クロスカット部よりも上部)の塗膜を剥離し、鉄を露出させた。なお、鋼板は、SS400、サンドブラスト処理したものをを用いた。

2.4 塗膜中の残存亜硝酸量の検証

Table 3に塗膜条件を示す。種々のポリマー/亜硝酸塩比の①~③の3種類の下塗りとし、上塗り塗装にウレタン系樹脂またはふっ素系樹脂を用いた場合の亜硝酸残存量を比較した。鋼板に各条件の塗膜を形成後、中性化促進試験を実施した。中性化の促進方法は、JIS A 1153に準じて行い、28日間処理後の亜硝酸イオン量を評価した。促進条件は、温度(20 ± 2°C)→相対湿度(60 ± 5%)→二酸化炭素濃度(5 ± 0.2%)とした。亜硝酸イオンの定量方

Table 1 Conditions of test solutions.

Sample No.	A	B	C	D
Solution	Pure water	Alkaline powder —	Alkaline powder Nitrite	— Nitrite
pH	5.93	12.72	11.92	11.34

Table 2 Coating film compositions of test pieces.

Test No.	1	2	3
Under coat	Slag fine powder small amount blending (7%)	Slag fine powder large amount blending (14%)	Slag fine powder large amount blending (14%)
Top coat	Polyurethane resin system	Polyurethane resin system	Solvent free epoxy resin system

Table 3 Conditions of coating films.

Sample No.	①	②	③	①-1	①-2
Under coat	Mixing ratio of Polymer and Nitrite				
	20%	30%	25%	20%	20%
Top coat	-	-	-	Polyurethane resin	Fluoro resin

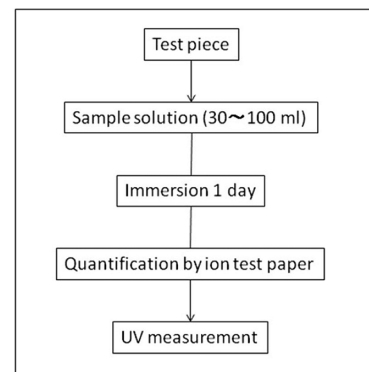


Fig. 1 Experimental method for nitrite ion concentration.

法は、中性化促進試験後の試験片を精製水に1日(上塗りが無いサンプルは12分)浸漬し、水中に溶出してきた亜硝酸イオンを試験紙で仮定量したあと、ナフチルエチレンジアミンを用いて発色させ、紫外可視分光分析器によって吸光度を測定し定量を行った(JIS K0102)。操作方法をFig.1に示す。

3. 結果と考察

3.1 亜硝酸とアルカリ粉体の錆形成への影響

Fig.2に、(A)精製水、(B)アルカリ粉体水溶液、(C)アルカリ粉体水溶液と亜硝酸塩の水溶液、(D)亜硝酸塩水溶液に鉄プレートを14日間浸漬した結果を示す。

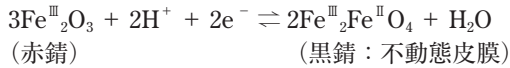
(A)の精製水中では鉄プレート表面に水酸化鉄と見られる茶色の錆が大量に観察され、洗浄後に表面に黒い錆が一面に見られた。また、(B)のアルカリ粉体のみを添加した系では、水溶液中では生成物は見られなかったが表面にごく少量の茶色の錆が観察された。一方、(C)のアルカリ粉体と亜硝酸塩を添加した系および亜硝酸塩を添加した(D)の水溶液に浸漬したものでは、表面に錆は

観察されなかった。これらの結果から、アルカリ粉末と亜硝酸塩が、腐食によって発生した鉄イオンが錆へ変質することを抑制する効果を持つことが分かった。

Fig.3に、実験2.2の各条件で浸漬した鉄プレートを水洗いし乾燥後、XPSにて表面分析した結果を示す。鉄と酸素のスペクトルから、Aの黒い錆が表面に生成したサンプルでは、鉄酸化物由来のピークが大きく見られ、亜硝酸塩を添加したCとDの水溶液中に浸漬した鉄プレート表面には、亜硝酸イオンと考えられるピークが観察された。また、鉄のエネルギー状態からも、亜硝酸塩を添加したサンプルでは、鉄のピーク強度が著しく小さくなっていることも亜硝酸イオンが鉄表面に存在することを示唆していると考えられる。

以上の結果から、アルカリ粉末と亜硝酸塩の有無が大きく鉄の酸化状態に影響し、その結果錆形成現象が異なる結果となったと考えられる。

一方、鉄表面の不動態形成反応は、以下の平衡反応であることが示されている¹⁰⁾。



この反応は塩基性条件で進行しやすい。防錆には黒錆と呼ばれる $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ が鉄表面に緻密な膜として形成されることが必要である。

また、亜硝酸は水溶液中で以下の平衡に関与する。



これは亜硝酸が還元剤として機能することと、亜硝酸濃度が過剰であると分解反応が促進され、その結果 pH

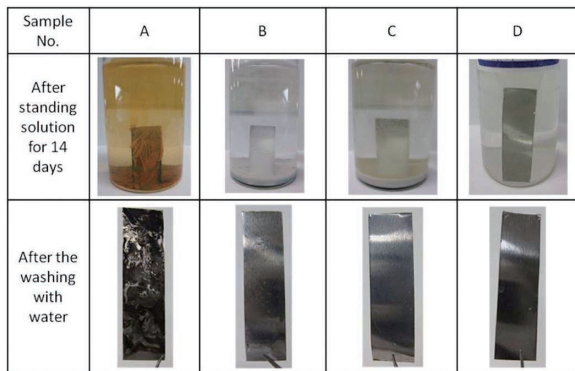


Fig. 2 Appearance of irons in various aqueous solutions with various additives.

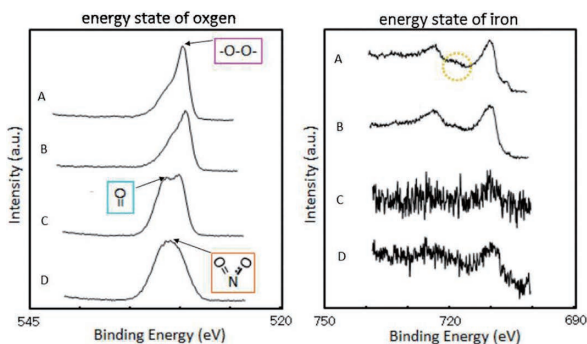


Fig. 3 XPS analysis of oxygen and iron on the iron surface of various samples.

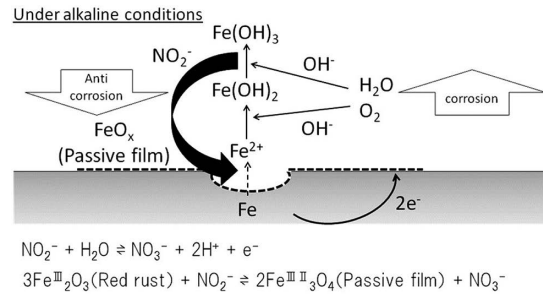
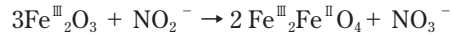


Fig. 4 Estimated antirust reaction mechanism.

の低下を招くことを示している。

浸漬実験とXPS分析結果から、亜硝酸が鉄に吸着しやすく、鉄表面では亜硝酸濃度が高くなっていると考えられるので、亜硝酸の平衡は右に偏る。その結果、鉄の還元反応が促進される。

これらをまとめると以下になると考える。



そこで、かさ高い錆の形成を抑制する機構としては、Fig.4が考えられる。

錆形成の過程として、鉄表面が酸化され $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ と変化し、 Fe^{III} となった $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ は、水と反応して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり水溶性となると考えられるが、塩基性条件では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が不溶であるために、錆形成進行が抑制されると考えられる。ここに、亜硝酸が共存すると $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ となっても Fe^{III} の一部が亜硝酸によって還元され、 $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ (黒錆) となり、腐食によって発生した Fe^{III} 化合物の一部が不動態皮膜として鉄表面に形成されるものと推定される。

3.2 実鋼板の塗膜・鋼板界面の生成物

実験2.3の亜硝酸を含む種々の条件の塗膜を塗布した鋼板サンプルの腐食促進試験後の外観を Fig.5 に示す。本研究では、目視によりカット部の錆幅の大小を確認し、発錆量を判断した。試験体1は試験体2に対して、スラグ含有量が半分であり、塩基性粉末であるスラグが多いほうが、錆発生量が少ないことが分かった。また、試験体3は試料2のウレタン系樹脂の上塗り耐水性の高いエポキシ系樹脂のものに変更したものであるが、耐水性が高いエポキシ系樹脂の上塗りを設置することで、発錆量が、より抑制されることが分かった。Fig.6に、これらの試料を切断後、断面方向からのEPMAによる元素分布分析結果を示す。塗膜と鉄界面に鉄と酸素を主成分とする中間層が確認され、その中間層の厚みに違いが見られた。試験体1が厚く、試験体2と3が薄い結果となった。組成の違いによって、界面生成物の厚みに大小があるものの、中間層としての酸化皮膜の形成が示唆された。

さらに、上記の試験体の塗膜をカッターで除去し露出した鉄表面の化学状態をXPS分析結果(Fig.7)より考察した。酸素のスペクトルでは、鉄表面の吸着酸素の2重結合(520eV)が見られるが、エッチングしていくと低エネルギー側の酸化物中の酸素と考えられるピークのみが見られた。さらに鉄のスペクトルはエッチングしていくと Fe^{II} 、 Fe^{III} の混合状態 ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) と推定できるピークと金属鉄

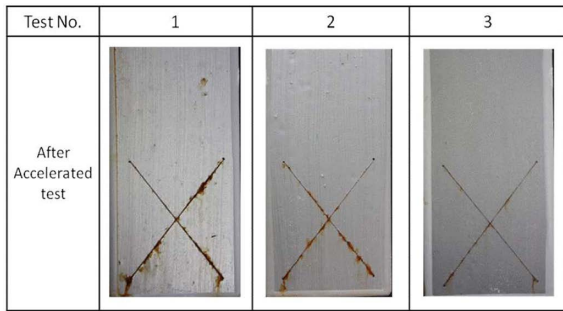


Fig. 5 Appearance of the test pieces after the accelerated test.

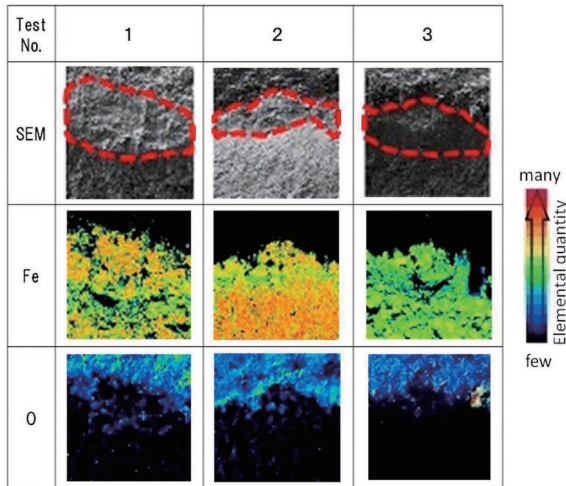


Fig. 6 Elements distribution of the interface of the coating films.

(Fe⁰)のピークが見られ、界面の酸化層はFe^{III}₂O₃であることが示唆された。これらの結果より、塗膜と鉄の界面にFe^{III}₂O₃と推定される酸化層が形成していることが確認できた。この酸化層は、塗膜形成時に形成すると考えているが、傷などにより、損なわれた場合に塗膜中の亜硝酸塩の還元作用により、再形成するのではないかと考えている。そのため、カット部と一般部の鉄と皮膜の界面構造は似たものではないかと推察する。

実験 2.4 で亜硝酸含有量(① 20%, ② 30%, ③ 25%)が異なる上塗りなしの試験体および①の条件で異なる上塗り①-1 ウレタン系樹脂, ①-2 ふっ素系樹脂の上塗りを設置した試験体中の亜硝酸量の割合を検証した結果を Fig.8 に示す。試験体①~③の比較から、亜硝酸比が少ない①と多い②の場合で、急激に亜硝酸が減少していた。最も高い含有量を保持できているのは③であり、これは塗膜中の亜硝酸量が維持しやすい濃度条件と言える。高濃度の場合、上述の水との反応により、硝酸へ移行する反応が進行しやすいと考えられる。

さらに上塗りを設置した試験体の比較から、高耐久性の上塗りを塗布した①-2の条件で、より亜硝酸の濃度変化が少ないことが分かった。上塗りを塗布することは、亜硝酸塩が溶出するのを遮断し、モデルサンプルで見られた、腐食により発生したFe^{III}化合物をかき高い錆へ変化させない効果を維持する役割を果たすと考えられる。塗膜に傷などがつき、不動態皮膜と考えられる層の一部が欠損しても、亜硝酸塩の還元作用により、不動態皮膜

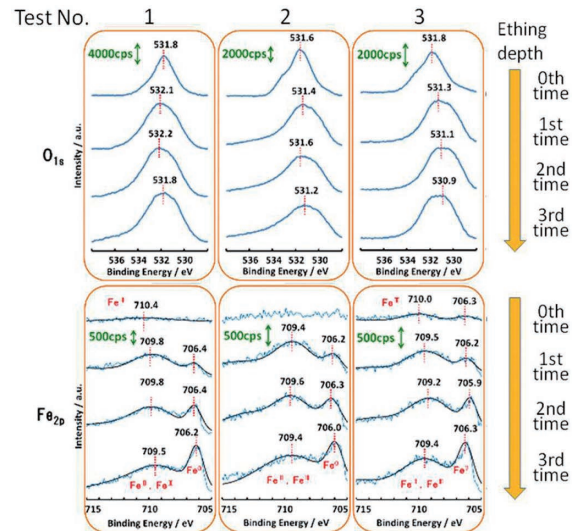


Fig. 7 XPS spectra of oxygen and iron of various test pieces.

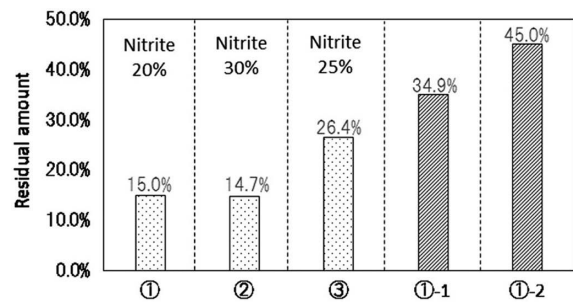


Fig. 8 Comparison of nitrite content of test pieces with various coating films.

が再形成される機構を提案しているために塗膜中の亜硝酸塩を維持できる条件が必要である。

4. 結 論

アルカリ粉体と亜硝酸塩の鉄への影響調査および上塗りの亜硝酸保持性を検討した結果より、以下の知見を得た。

- (1) 亜硝酸は、鉄に吸着しやすく、鉄表面では亜硝酸濃度が高くなるのが分かった。
- (2) 鉄は、酸化されてFe⁰ → Fe^{II} → Fe^{III}と変化していくが、Fe^{III}となったFe^{III}₂O₃は、水と反応してFe(OH)₃となり水溶性となる。しかし、亜硝酸の存在下でFe^{III}₂O₃となってもFe^{III}の一部が亜硝酸によって還元され、Fe^{II}Fe^{III}O₄ (黒錆)が鉄表面へ形成されることが確認でき、不動態皮膜として作用している可能性が示唆された。
- (3) 中性化促進試験後も亜硝酸は保持されていることが分かった。ただし、曝露条件と防錆効果に必要な量は、今後の課題である。
- (4) 上塗りを塗布することは、下塗り塗膜中に保持している亜硝酸塩が溶出するのを遮断する役割を果たし。モデルサンプルで見られた高い防錆効果を維持する役割を果たす。塗膜に傷などがつき、不動態皮膜が一部欠損しても、亜硝酸塩の還元作用により、

不動態皮膜を再形成するためには塗膜中の亜硝酸塩を維持できる条件が必要である。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省の「平成 23 年度地域イノベーション創出研究開発事業(高炉スラグを活用した自己修復型新規防食塗装材料と工法の開発)」および「平成 25-27 年度戦略的基盤技術高度化事業(熔融亜鉛めっきの代替が可能な複合酸化物を活用した高強度防錆塗料と工法の開発)」の補助による。

参考文献

- 1) Sangyou Gijutsu service center co., LTD, *Hyoumen Shori Taisaku Q&A 1000*, pp.354-355 (1998).
- 2) Nihon douro kyokai, *Koudourokyou Boushoku Binran*, p. II-138 (2014).
- 3) N. Kudo, *Zairyo-to-Kankyo*, **42**, pp.462-471 (1993).
- 4) Nihon concrete Kougaku Kyokai, *Concreat Shindan Gijutsu'08 Ouyouhen*, p.117 (2008).
- 5) Y. Kasai and M. Kobayashi, *Cement · Concrete You Konwa Zairyou*, Gijutsu-shoin, p.348 (1986).
- 6) K. Gytoku, H. Hazehara, S. Soeda and T. Yamato, *Japan Concrete Institute*, **34** [1] pp.1684-1689 (2012).
- 7) R. Matsumoto, H. Hazehara, S. Soeda and R. Hayashi, *Japan Concrete Institute*, **35** [1] pp.1093-1098 (2013).
- 8) M. Kinugasa, *Shikizai*, **54** [7] pp.460-466 (1981).
- 9) K. Ikeda, Y. Shimizu, M. Hibino, M. Ikeda and T. Yamamoto, Proc. 56th Japan Congress on Materials Research, pp.167-168 (2012).
- 10) G. Okamoto and N. Sato, *J.Jpn.Inst.Met.Mater*, **24** [2] pp.105-109 (1960).

(Manuscript received June 30, 2017;
in final form November 14, 2017)

要 旨

本研究では、アルカリ性を付与する高炉スラグ混合セメントと鉄筋コンクリートの防錆処理工法で実績のある亜硝酸塩の組み合わせに着目し、これらの組成物が鉄の防錆に与える影響とメカニズムを検証した。

アルカリ粉体と亜硝酸塩の鉄への影響を観察するため、これらの添加物を加えた水溶液中にモデルサンプルとして、鉄プレートを浸漬し、調査した。14日間浸漬した鉄プレート表面のXPS分析の結果、酸素のエネルギー状態から、亜硝酸塩を含むサンプルで、鉄表面に亜硝酸イオンと考えられる吸着酸素が多く存在していることが分かった。また鉄のエネルギー状態からも亜硝酸塩を含むサンプルのみピークが著しく低くなっていることから、鉄表面への亜硝酸イオンの吸着が示唆された。また、実鋼板サンプルを使用した試験では、亜硝酸塩を含む下塗り塗膜と鋼板との界面に、鉄と酸素を主成分とする中間層が確認できた。

キーワード 高炉スラグ混合セメント, アルカリ粉体, 亜硝酸イオン, 不動態