



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

天野佳絵^{1)*}, 森山実加子¹⁾, 池田幹友²⁾, 日比野 誠³⁾, 貝沼重信⁴⁾

¹⁾ エス・エルテック株式会社

²⁾ ダイキ工業株式会社

³⁾ 九州工業大学大学院

⁴⁾ 九州大学大学院

Electrochemical Study on Blast Furnace Slag Mixed Cement-based Anticorrosive Paint

Kae Amano^{1)*}, Mikako Moriyama¹⁾, Mikitomo Ikeda²⁾, Makoto Hibino³⁾ and Shigenobu Kainuma⁴⁾

¹⁾ *SLtech co., LTD,*

²⁾ *Daiki Industry co., LTD,*

³⁾ *Kyushu Institute of Technology,*

⁴⁾ *Kyushu University*

*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@daiki-kogyo.co.jp

In this study, the influence of chemical factors of anticorrosion paint blended with blast furnace slag mixed cement on rust prevention effect was evaluated electrochemically. The blast furnace slag mixed cement provides an alkali atmosphere in the rust preventive layer and protects steel from invasion of corrosive agents. The rust preventive effect is emphasized when used in combination with nitrite. As a condition for nitrite to exhibit rust prevention effect, strong alkali and nitrite / chloride concentration ratio of $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] \geq 1$ are necessary. Sulfate ions required smaller amount of nitrite ions than chloride ions.

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

1. 緒 言

社会基盤設備の延命化が求められる昨今、様々な環境条件下での維持管理が求められている。塗装は、鋼構造物の防食工法として最も一般的に用いられている。塗装塗替え時に腐食生成物や塩が鋼素地表面に残置された場合、塗膜下腐食が比較的早期に生じることで塗膜の耐久性が著しく低下する¹⁾。そのため、塗装前の素地調整では、ブラスト処理が推奨されるが、周辺環境やコストの制約上、全てに取り入れられるものではない。また、さび止め塗料は種々の開発が進む中、重金属化合物を配合せず、かつ、揮発性有機化合物対策として塗料の水系化が望まれる動向にある。低コストで使い勝手がよく、安全で効果の高いさび止め塗料が求められる。

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)は、コンクリート中の鉄筋防錆工法²⁾を塗料化したものである。鉄筋の防錆処理剤として一般的に使用されている亜硝酸塩を塗料中に配合し、鋼材を不働態化するメカニズムを有するため³⁾、ピンホールなどの物理的な傷からの腐食が進行しにくい特徴がある。

コンクリート中の鉄筋はセメントが提供する pH12.6 以上の高アルカリ雰囲気中で錆にくい。亜硝酸塩はコンクリートの中性化や塩害による鉄筋の腐食が問題になっ

た際、軽微な錆落として、長期的に作用する防錆材として長く使用されている。これらを錆が残存するような鋼表面で保持させることで、軽度な素地調整でも防錆効果を期待できる水系の防食塗料となり得ると考える。

本研究ではセメント系塗料の高炉スラグ混合セメントと亜硝酸塩の有無が防錆効果に及ぼす影響と亜硝酸塩が防錆効果を発揮する条件を電気化学的に検討することを目的とした。

2. 実 験

2.1 塗装鋼板を用いた電位測定

セメント系塗料の防錆層には、コンクリートのアルカリ条件を得るため、及び作業性の観点から、鉄鋼業の副産物である高炉スラグを主成分とした高炉スラグ混合セメント B 種 (JIS R 5211) を採用した。これに亜硝酸カルシウム水溶液を防錆剤として用いた。これらを鋼面に保持させる方法として、鋼材との密着強度の付与の役割を担う合成樹脂エマルジョンと混合し、塗布可能な水溶性のペーストとした。

この防錆層を鋼材に直接塗布し、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するシステムとなる。

塗料中の防錆因子の有無が防錆効果に与える影響を検討するため、塗料中の防錆因子を変化させて、自然電位を測定した。各供試体のパラメータと乾燥膜厚を Table 1

Table 1 Parameters of rust-preventive factors

Specimen	Undercoat components (%)					Top coat	Thickness (μm)
	Ca (NO ₂) ₂ aq	water	Cement	CaCO ₃	Polymer		
N-1	10	-	50	-	40	○	789
N-2	-	10	50	-	40	○	666
N-3	10	-	-	50	40	○	643
N-4	-	10	-	50	40	○	593
N-5	Epoxy resin × 3 times					○	599
N-6	5% increase nitrite of compared to N-1					○	790

に示す。鋼面に接触する防錆層はパラメータ(25%亜硝酸カルシウム水溶液, セメントまたは炭酸カルシウムを含む粉体, ポリマー)に基づく塗料を用いて塗装し, 乾燥後, 上塗りを行った。供試体には銅線を取り付けた冷間圧延鋼板(JIS G 3141 SPCC-SB, 150×70×1 mm)を用いた。

なお, 供試体は各シリーズについて3体製作した。乾燥膜厚は供試体上の任意の20か所をマイクロメータで測定し平均値を算出した。

N-3 供試体と N-4 供試体については, セメントの代替として炭酸カルシウムを用いた。これは, セメントのアルカリ雰囲気防錆効果に及ぼす影響を検討するために, アルカリ雰囲気の除去を目的とした。N-5 供試体については防錆効果を比較検討するため, 一般的な防食塗装を塗布した。なお, 供試体の塗装部分のみを評価対象とするため, 供試体の裏側と端部をエポキシ樹脂塗料で防錆処理した。

供試体の電位測定状況⁴⁾と測定回数を Fig. 1 に示す。供試体の対象面に電位差を生じさせるため, 鋼素地表面に達する線状傷を, カッターナイフで4本導入した。供試体は海水を模した 0.53 mol/L 塩化ナトリウム水溶液中に浸漬し, マルチメータ(日置電機株式会社製 Digital Hitester 3256-50)を用い電位を 205 日間測定した。参照電極には硫酸銅電極(CSE)を使用した。また, 腐食進行の経時変化を外観観察した。電位測定終了後, 線状傷を導入した領域周辺の 50×50 mm の領域の塗膜をカッターにより除去した。その後, トレーシングペーパーに腐食範囲を書き写し, 方眼紙上で腐食面積を算出した。

2.2 腐食環境を模擬した溶液中での電位測定

亜硝酸塩が防錆効果を発揮する条件を整理するために, 水溶液の性質を変化させて鋼材の自然電位を測定した。供試体の電位測定状況を Fig. 2 に示す。供試体は 2.2 から鋼板のサイズを変更したもの(60×60×1 mm)を用いた。参照電極には硫酸銅電極(CSE)を使用した。水溶液の成分を Table 2 に示す。当該防錆塗膜はポリマーセメントペースト中に亜硝酸塩を含有するもので, 塗膜を施工される鋼材表面はセメントの影響で強アルカリ性に保持されていると考えられる。そのため, 水溶液の pH は 12.6 を基準として, 塗膜に損傷が生じ, セメントペーストが中性化した状況を想定して, pH 10 と pH 8 に設定した。亜硝酸イオン濃度は 0.00, 0.053, 0.200,

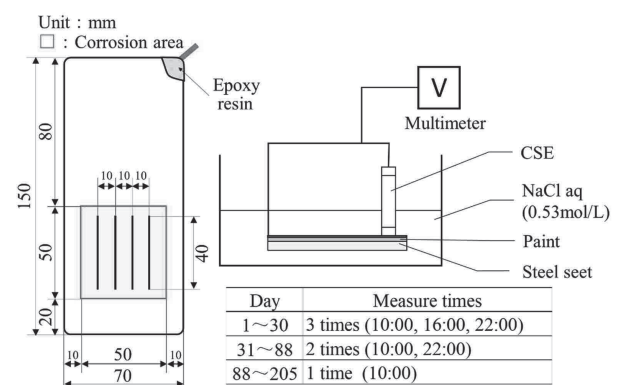


Fig. 1 Specimen and electrochemical test on painted steel sheet

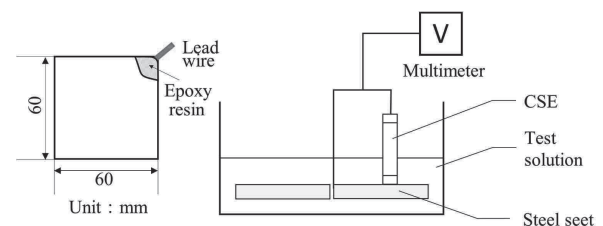


Fig. 2 Specimen and electrochemical test in a simulated corrosion environment

Table 2 Solution component for simulated corrosion test

pH	3 levels (8, 10, 12)	
	[NO ₂ ⁻] / [Cl ⁻]	[Cl ⁻]
[NO ₂ ⁻]		0~0.53 mol/L
[NO ₂ ⁻] / [SO ₄ ²⁻]	[SO ₄ ²⁻]	0.01~0.265 mol/L
	[NO ₂ ⁻]	0~0.2 mol/L

0.53 mol/L の 4 水準を設定した。これに対して塩化物イオン濃度と硫酸イオン濃度がそれぞれモル比([NO₂⁻]/[Cl⁻]及び[NO₂⁻]/[SO₄²⁻])で 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 8 となるように調整した。pH の設定はハウ酸リチウムを使用し, その他のイオンはナトリウム塩を用いて調整している。一つの容器に二つの供試体を浸漬し, 二つとも腐食が観察された場合に「腐食」と判定し, 一方だけに腐食が観察された場合は「不確実」と判定した。

3. 結果と考察

3.1 防錆因子の有無が防錆効果に与える影響

腐食面積の算出平均値と平均自然電位を Fig. 3 に示す。平均自然電位は1日ごとに3供試体の平均値を算出した後、149~205日間の平均値を求めた。

N-1 供試体の電位は亜硝酸塩を含まない N-2 供試体に比して高く、腐食面積も小さい。これは亜硝酸塩が鉄に対してアノード防食の効果を発揮した結果と考えられる。

セメント単独使用の N-2 供試体と亜硝酸塩単独使用の

N-3 供試体、どちらも含む N-1 供試体の三つを比較すると、N-1 供試体が最も電位が高く、腐食面積も小さかった。セメントと亜硝酸塩を併用することで防錆効果が向上したことを示している。亜硝酸塩が鉄を不動態化する電位は pH に依存するとされ⁵⁾、セメントの有無が亜硝酸塩の防錆効果に影響を及ぼしている。

一方、セメントを含まない N-3 供試体の電位は、亜硝酸塩を含まない N-2 供試体よりも高いが、腐食面積は大きい。さらに、亜硝酸塩もセメントも含まない N-4 供試体については、ポリマーのみの塗膜であり、透過性が高く、徐々に電解液を吸収し膨潤した。そのため腐食面積に著しく影響し腐食面積が最大となっている。電位も最

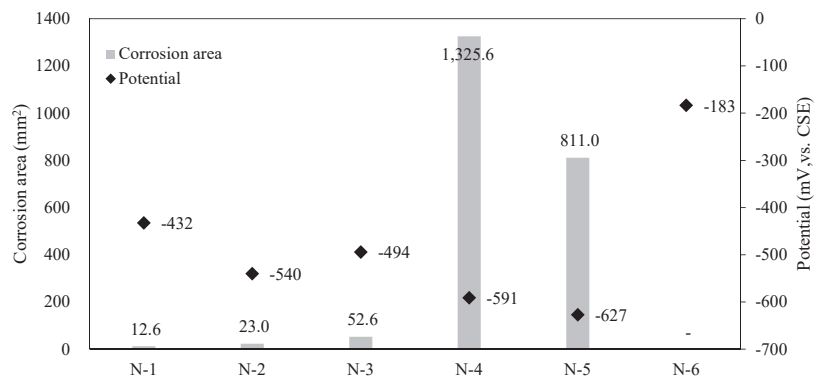


Fig. 3 Corrosion area and Potential

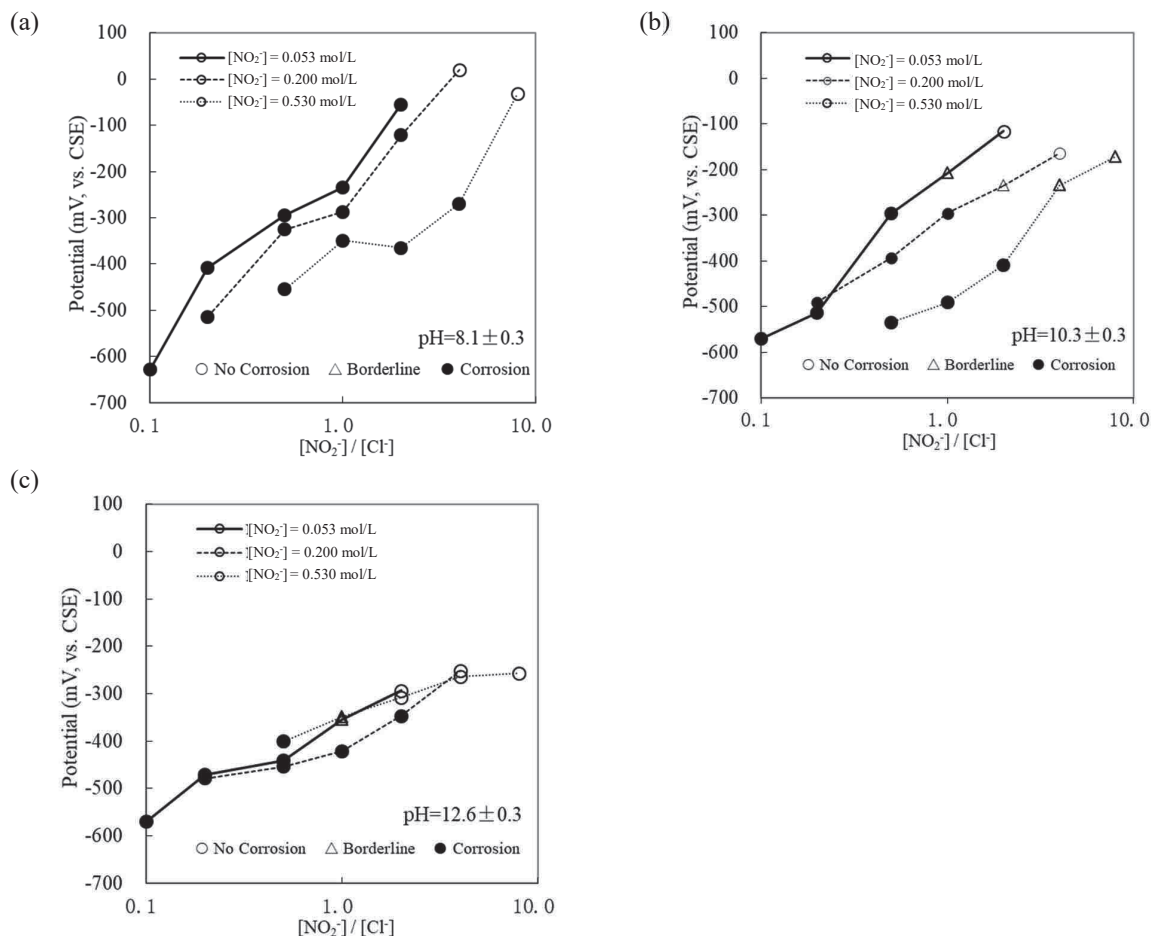


Fig. 4 Effect of $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ molar ratio on the corrosion potential of steel

も卑となった。このことから、セメントはアルカリ雰囲気を持するとともに、その硬化反応が腐食因子を侵入し難くすることで、腐食進行を抑制していると推察される。

N-1 供試体に比して亜硝酸塩量を 5% 増量した N-6 供試体は、腐食面積が 0 であり外観上も鋼材の腐食生成物が観察されなかった。また、全供試体で最も高い電位となっている。これは塗料中の亜硝酸塩濃度を高くすることが防錆効果を向上させるために有用であることを示唆している。

セメント系塗料 N-6 供試体と防食塗料 N-5 供試体の腐食面積と電位を比較すると、セメント系塗料のほうが、腐食面積が小さくより高い電位を維持しており、高い防錆効果を発揮する結果となった。

3.2 塩化物イオン及び硫酸イオン存在下での亜硝酸塩の防錆効果

3.1 より当該塗料は、亜硝酸塩とセメントの併用で防錆効果を高めることが確認された。さらに防錆効果を発揮する条件を整理するため、異なる pH 値における塩害環境と硫酸塩環境の腐食環境を模擬して試験を行った。

塩害環境下での自然電位の関係を Fig. 4 に示す。亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比を対数で取り、亜硝酸イオン濃度ごとに自然電位と腐食状況をグラフ化した。供試体を水溶液に浸漬し、約 20 日間自然電位を測定し

た。浸漬後 5 日間程度は電位が変化するので、その後安定した電位を平均して示している。

溶液の pH にかかわらず、電位が貴側であれば、腐食は抑制されている。中性環境である pH8 の場合、亜硝酸イオン濃度にかかわらず、塩化物イオン量に対して亜硝酸イオン量が勝っても、防錆効果は発揮されにくい。これに対して、pH12.6 の環境では、亜硝酸イオン濃度によらず、 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] \geq 1$ 辺りで「腐食」と「未腐食」が分かれ、さらに自然電位が上昇しており、防錆効果が発揮されていることを確認できる。したがって、亜硝酸塩が防錆効果を発揮するためには強アルカリ環境の保持が不可欠であることが示唆された。海水程度の塩化物イオン濃度 (0.53 mol/L) に対して防錆効果を確保するためには、強アルカリ環境下で同程度の亜硝酸イオン濃度が必要であると考えられる。

つぎに硫酸塩環境下における自然電位の変化を Fig. 5 に示す。pH10 の場合には、塩化物塩環境下と同様に、硫酸イオン量に対して亜硝酸イオン量が勝ると腐食を抑制する傾向が確認できる。しかし亜硝酸イオン濃度の違いによる自然電位の変動は小さい。

pH 12.6 の場合、亜硝酸塩の有無やその濃度にかかわらず自然電位がほぼ一定で、ほとんどの試験片で腐食が生じていない。したがって、pH 12.6 の高アルカリ雰囲気の場合は自然電位の変化のみでは亜硝酸塩の防錆効果を判断することができない。ただし、 $[\text{NO}_2^-]/[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5$

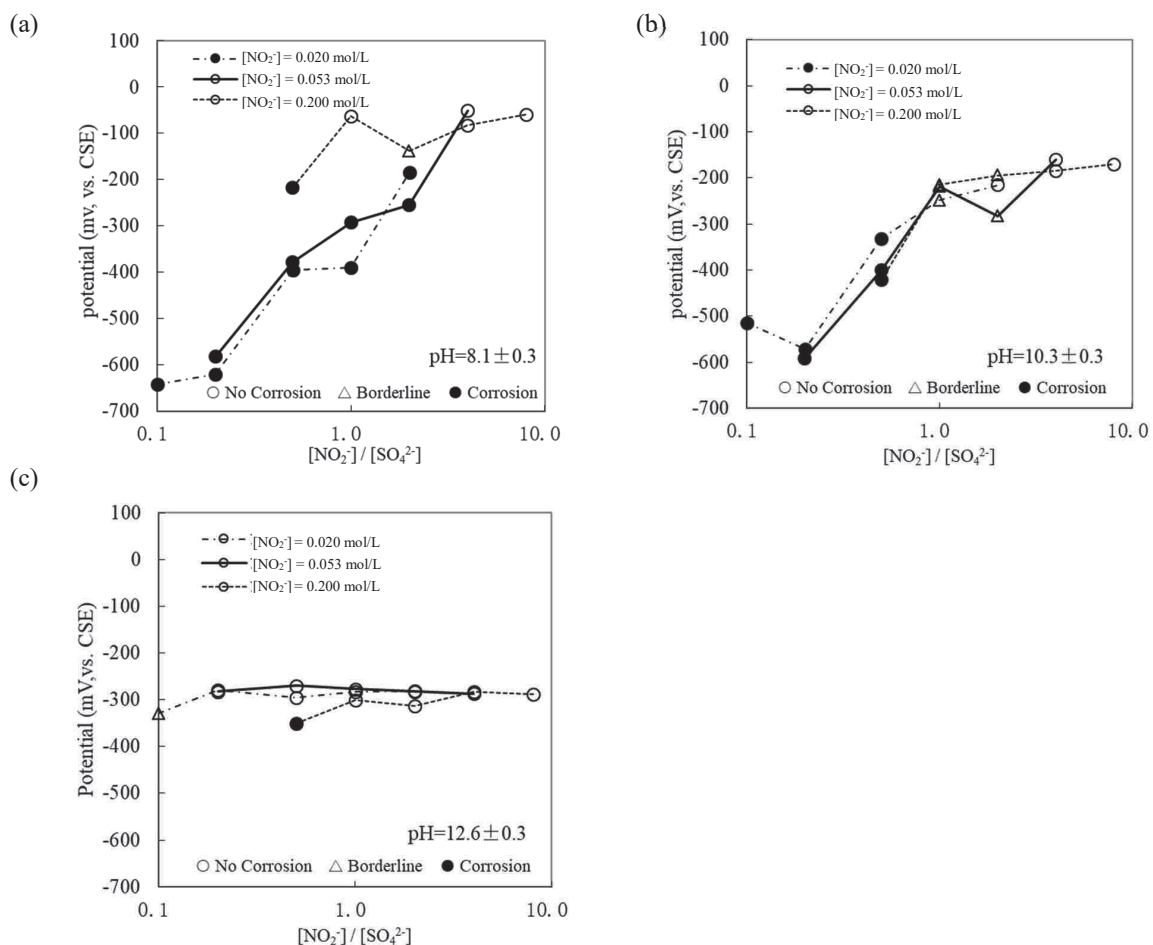


Fig. 5 Effect of $[\text{NO}_2^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ molar ratio on the corrosion potential of steel

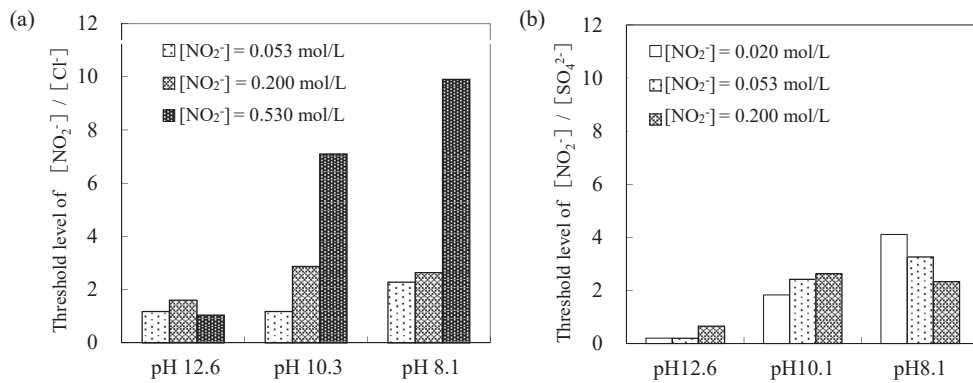


Fig. 6 Effect of NO_2^- on the threshold values (a) $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$, (b) $[\text{NO}_2^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$

のときに、亜硝酸イオン濃度が 0.2 mol/L では腐食し、亜硝酸イオン濃度を減少させると試験片の腐食が抑制されており、この範囲で防錆効果に及ぼす亜硝酸イオン濃度の影響が確認できる。結果として、亜硝酸イオン濃度が低い範囲では、濃度が上昇しても自然電位は貴に変化せず、このような状況では亜硝酸塩の防錆効果は十分に発揮されないが、ある濃度を超えて添加量が増加すると自然電位が pH の影響以上に貴に変化し、防錆効果が発揮されると考えられる。

pH と亜硝酸イオン濃度の組合せで防錆効果が確保される塩化物イオンと硫酸イオンの閾値をモル比で求めた結果を Fig. 6 に示す。「腐食」と「未腐食」の判定結果から pH 値と腐食電位 (C.P.) の間に腐食基準となる回帰直線を求めた。塩化物塩環境の場合、C.P. = 450-63pH, 硫酸塩環境の場合、C.P. = 350-53pH であった。これより各亜硝酸イオン濃度と pH 値における腐食電位を算出し、想定した腐食環境での防錆効果の閾値とした。塩化物イオン、硫酸イオン両方に対して防錆効果を発揮するためには強アルカリ環境の保持が必要であることがわかる。また、強アルカリ環境下では、硫酸イオンに対しては塩化物イオンの場合よりも少ない濃度で亜硝酸塩が防錆効果を発揮することが示唆された。

4. 結 言

高炉スラグ混合セメント系防食塗料の防錆効果を電気化学的に検討した結果より、以下の知見を得た。

- (1) 高炉スラグ混合セメントは塗膜中をアルカリ雰囲気にする機構を有しているため、高 pH 領域では電位が卑側であっても腐食しにくい環境にある。また、塗膜中への腐食因子の侵入を抑制する効果がある。

- (2) 高炉スラグ混合セメントと亜硝酸塩を併用することで、単体で使用する場合と比較して腐食を抑制する効果が高くなると考えられる。
- (3) 海水程度の塩化物イオン濃度に対して防錆効果を確保するためには同程度の亜硝酸イオン濃度と強アルカリ環境が必要と考えられる。
- (4) 亜硝酸塩は硫酸イオンに対しては強アルカリ環境が必要であり、塩化物イオン濃度の場合よりも少ない量で防錆効果を発揮すると考えられる。

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)」の補助により実施した。本試験を実施するに際して、曹忠露氏 (Tianjin Port Engineering Institute of CCCC First Harbor Engineering Company Ltd.) に多大な尽力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) Nihon douro kyoukai, *Koudourokyou Boushoku Binran*, pp.1-68 (2014).
- 2) A. Kobayashi, S. Ushijima, I. Kamuro and M. Koshikawa, *Jpn. Soc. Civ. Eng* [420] pp.51-60 (1990).
- 3) Y. Kasai, *Contr. J. JCI*, 21[3] pp.8-18 (1983).
- 4) ASTM C 876-91 (Reapproved 1999): Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol.03.02, pp.457-462 (1999).
- 5) H. Yamashiro, K. Okada, H. Hashimoto and S. Tottori, *Contr. J. JCI*, 22[1] pp.307-312 (2000).

(Manuscript received December 25, 2017;
in final form April 16, 2018)

要 旨

本研究では、高炉スラグ混合セメント系防食塗料の防錆因子の有無が防錆効果に与える影響を電気化学的に評価した。防錆層中のアルカリ雰囲気を提供する高炉スラグ混合セメントは腐食因子の侵入抑制効果があり、亜硝酸塩と併用することで単体の使用と比較して防錆効果が高くなる。また、亜硝酸塩が防錆効果を発揮する条件として、強アルカリかつ $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] \geq 1$ の亜硝酸濃度が必要である。

硫酸イオンに対しては塩化物イオンのときよりも少ない亜硝酸イオン量で防錆効果が得られた。

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