

2017.9.14 (thu)

土木学会 鋼構造委員会

鋼構造物の防食性能の回復に関する調査研究小委員会

第9回全体委員会

高炉スラグ混合セメント系防食塗料を 用いた防食塗装システムの性能評価

ダイキ工業株式会社

エス・エルテック株式会社

九州工業大学

天野佳絵

下舞祥子

日比野誠

池田幹友

○森山実加子

清水陽一

《背景》

- 国内の社会資本、プラント設備は整備補修の時代へ
鋼構造物の耐久性を向上させるには、ブラスト処理を適用すべき

ブラスト処理が採用出来ない



従来の3種ケレンを採用



さび層が残る



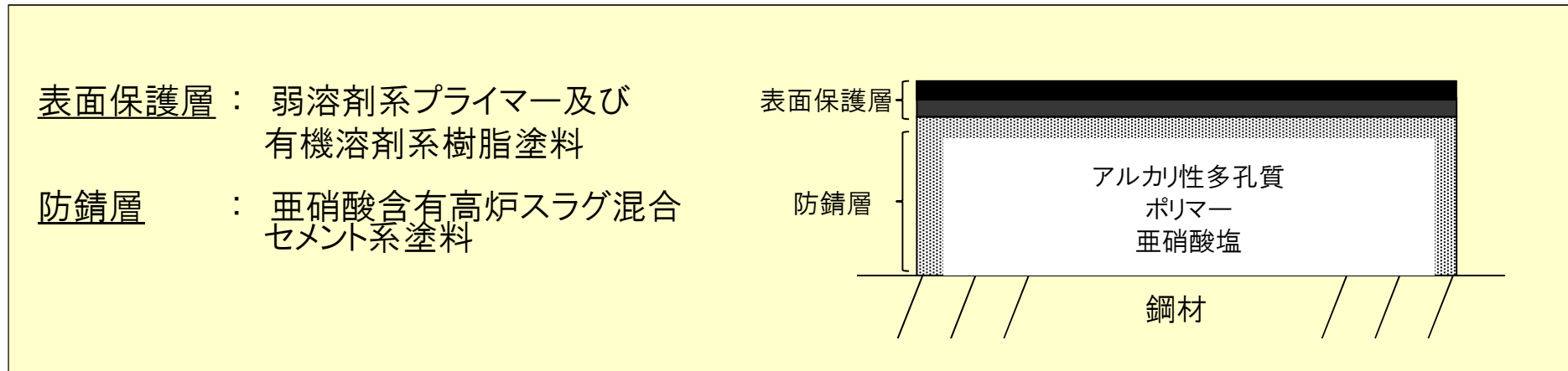
- 耐久性が確保出来ない！
- 塗替えを重ねるたびに劣化が早くなる！



高炉スラグ混合セメント系防食塗料

アルカリ雰囲気と亜硝酸塩を鋼面に保持させる方法の研究

《塗膜構成と模式図》



○構成材料

アルカリ粉体 (高炉スラグ配合)



アルカリ雰囲気

機能とエコロジーの観点から、鉄鋼業の副産物である水砕スラグを利用した、高炉セメントを含有。塗膜中をアルカリ雰囲気にすることで、錆形成を抑制する。

特殊防錆剤 (亜硝酸塩)



亜硝酸Li → 亜硝酸Ca

自己修復機能

亜硝酸Liは鉄筋コンクリートの防錆剤として既に浸透している。当開発品は、価格の高騰が著しいLiから転換し、亜硝酸Caでの適応技術を確認している。

特殊変性合成樹脂 (エマルジョン)



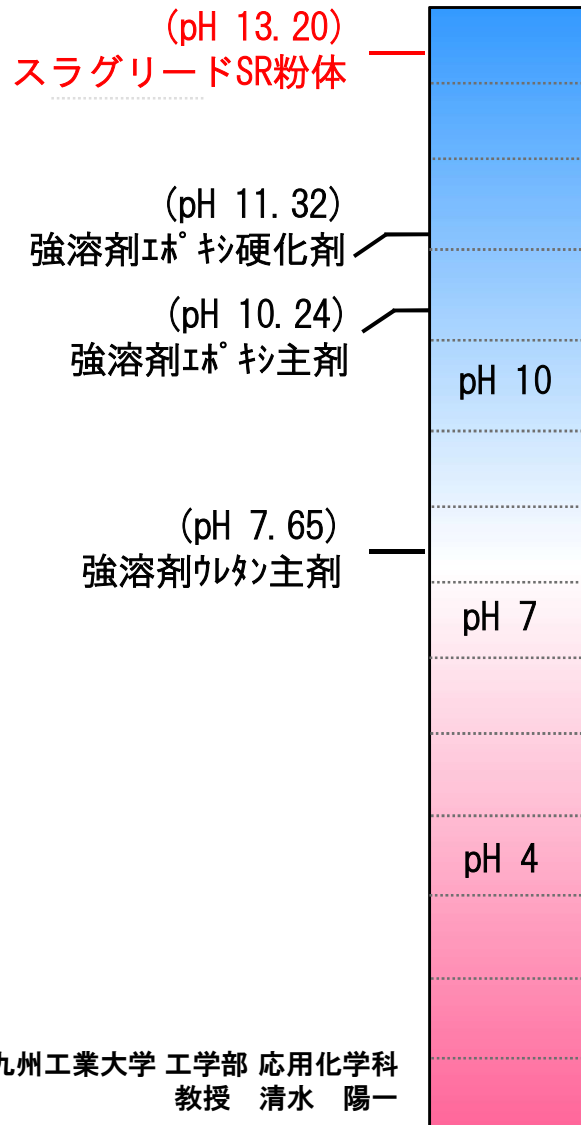
付着強度

コーティング材としての物性を確保し、アルカリ粉体と防錆剤のバインダーとして採用。特に合成が難しい亜硝酸塩を混合させる技術を伴っている。

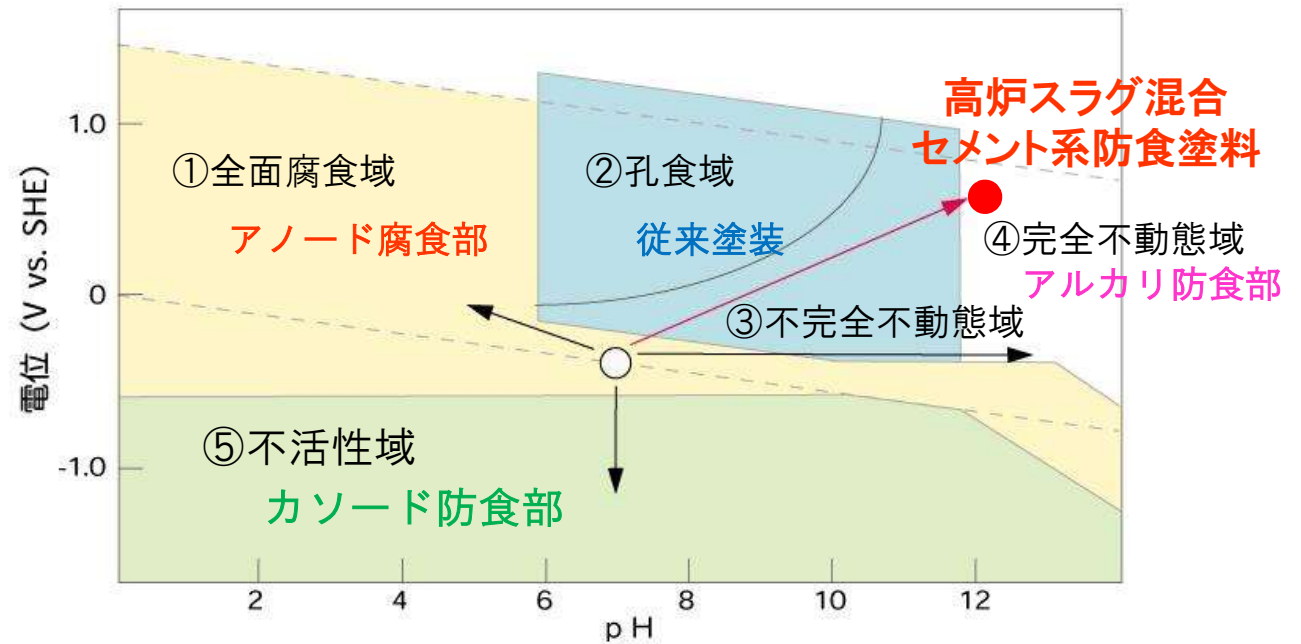
《本工法の特長》

本工法の技術的戦略

※pHと電位（従来とは異なる電気防食概念に相当）



高炉スラグ混合セメント系防食塗料
混練後（ペースト状）

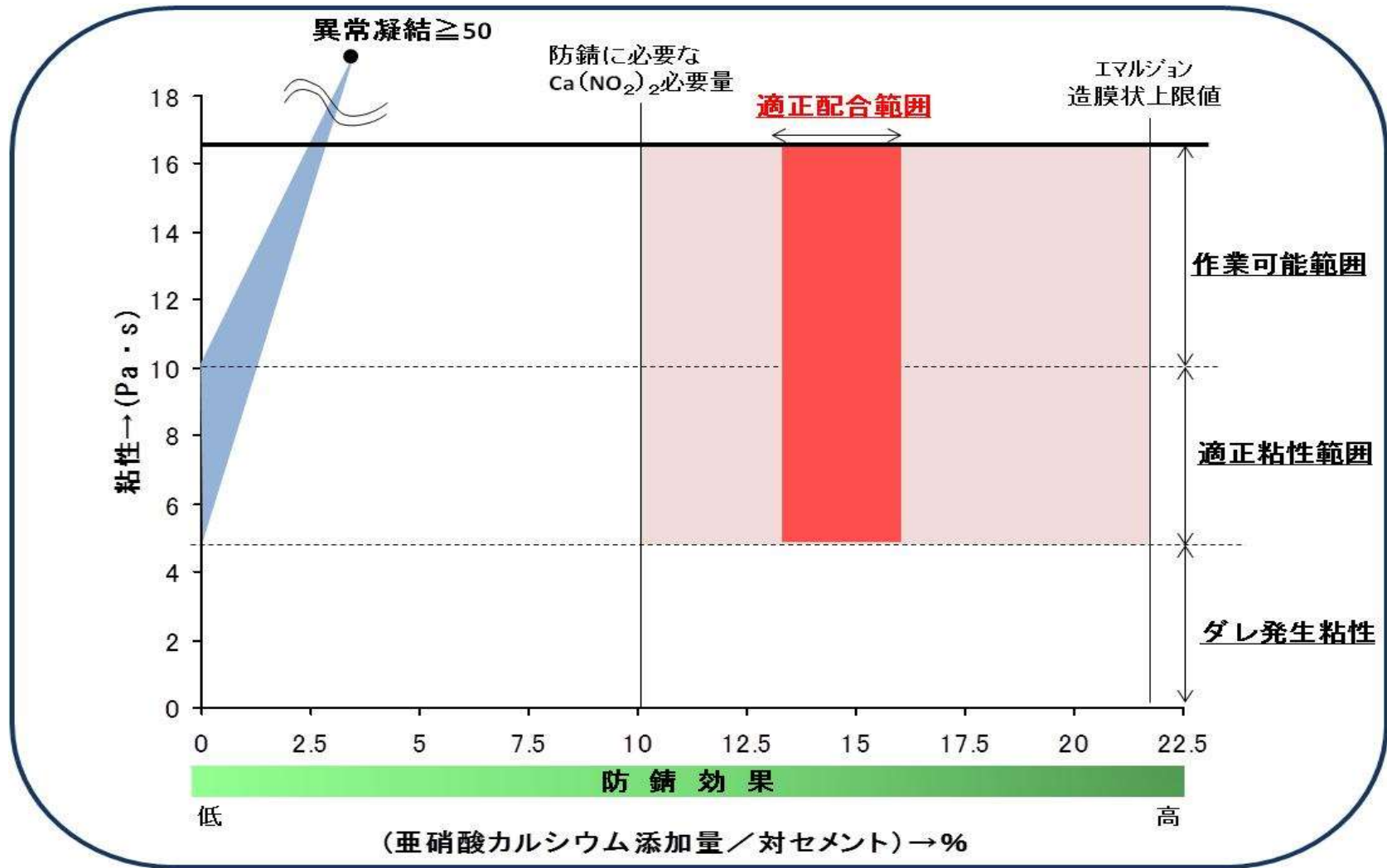


■NaCl水溶液（0.01モル濃度）での局部腐食発生状況
 コンクリート構造物に対する電気化学的応用 1998. 2

粘性 と 亜硝酸カルシウムの添加量の関係

【従来技術】
普通ポルトランドセメントと
亜硝酸カルシウム

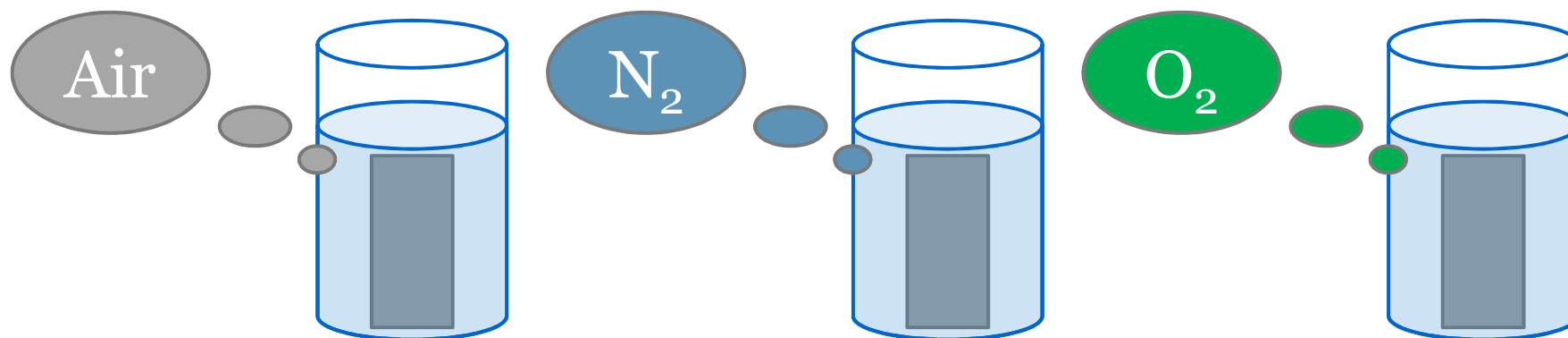
【高炉スラグ混合セメント系防食塗料】
高炉スラグセメントと亜硝酸カルシウム



防錆メカニズムの解明①

実験：鉄板モデルサンプルでの効果検証

種々のガス雰囲気下での鉄表面錆形成の観察



※鉄板(ニラコ:99.5%使用)

目視による観察

X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy)
→ 酸素と鉄の化学状態

結果：種々のガス雰囲気下での鉄表面錆形成の観察







ガス雰囲気	Air	N ₂	O ₂
pH	5.93	5.94	5.95
浸漬 14日後	 <p>茶色の沈殿物</p>	 <p>茶色の沈殿物</p>	 <p>変化なし</p>
水洗い後	 <p>黒錆</p>	 <p>黒錆</p>	 <p>錆なし</p>

Fig. 水溶液中における鉄の挙動（各種ガス雰囲気下）

結果と考察：各種ガス雰囲気下の錆形成

■ XPS分析結果

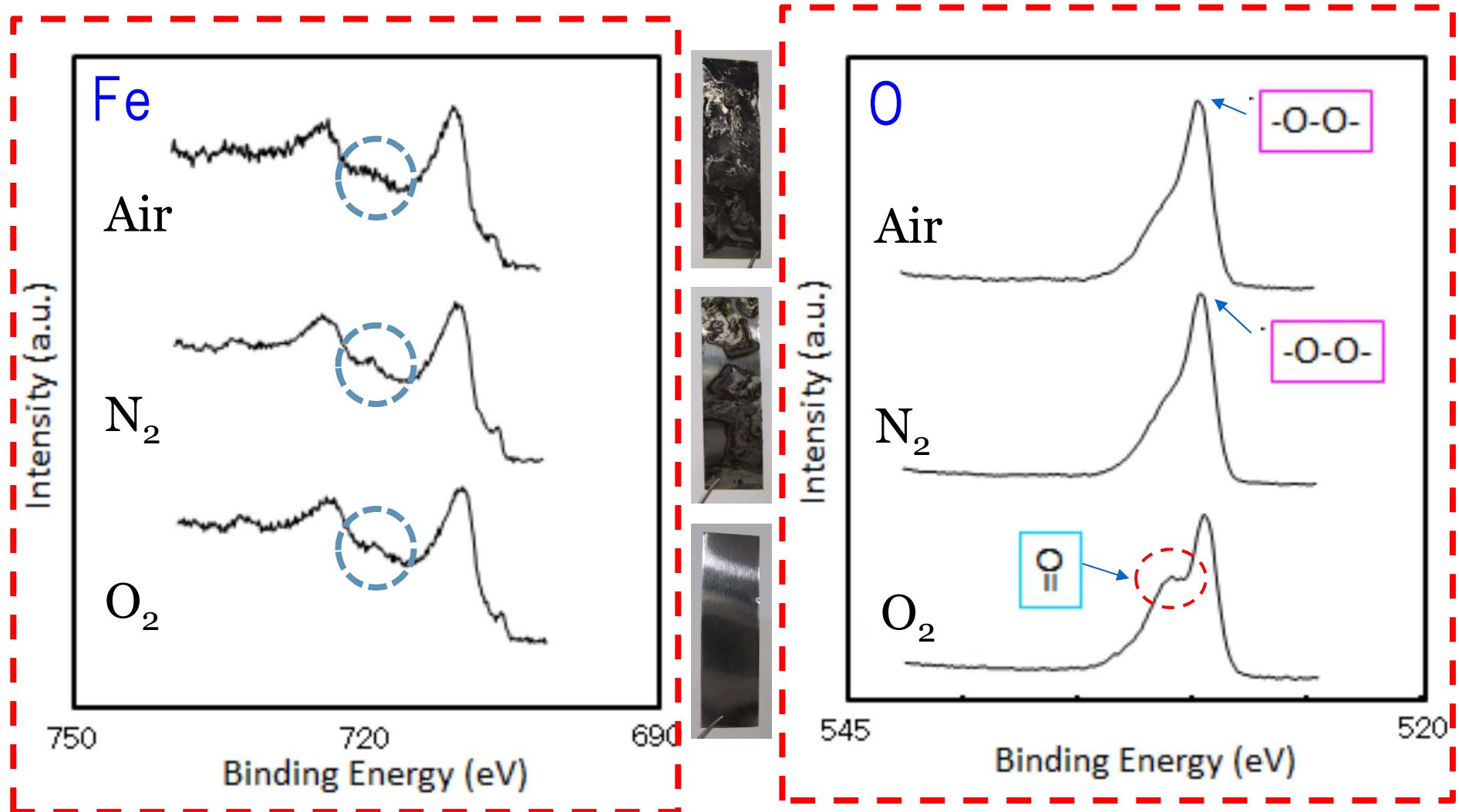
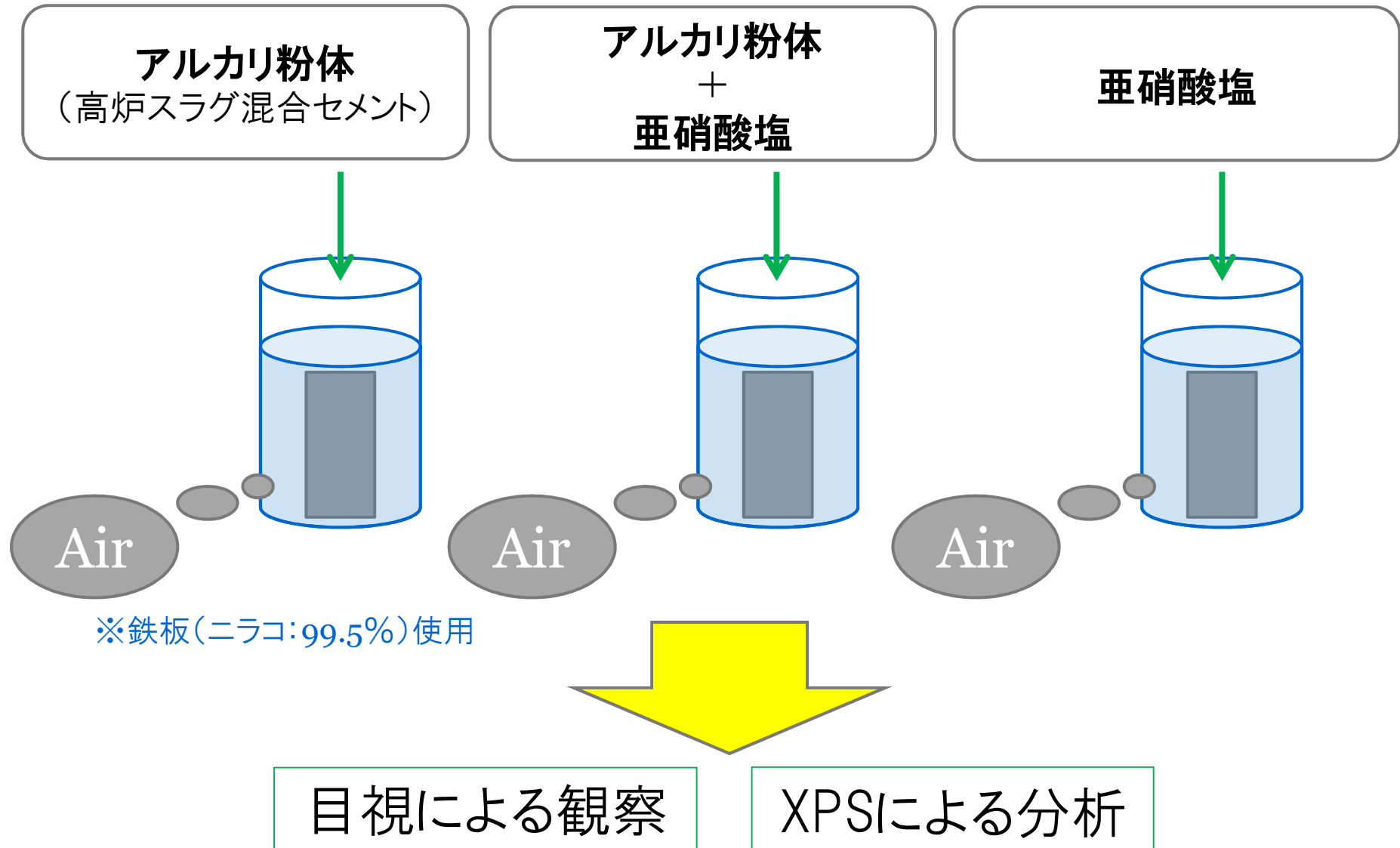










Fig. 各種ガス雰囲気試料のXPSスペクトル

実験：アルカリ粉体と亜硝酸塩の錆形成への影響調査条件



結果：アルカリ粉体と亜硝酸の添加水溶液中の鉄板

溶液	精製水	アルカリ粉体	アルカリ粉体	—
		—	亜硝酸塩	亜硝酸塩
pH	5.93	12.72	11.92	11.34
浸漬 14日後	茶色の沈殿物 (多) 	茶色の沈殿物 (極少量) 	変化なし 	変化なし 
水洗い後	黒錆 	黒錆 	錆なし 	錆なし 

アルカリ粉体および亜硝酸の影響

■ XPS分析結果

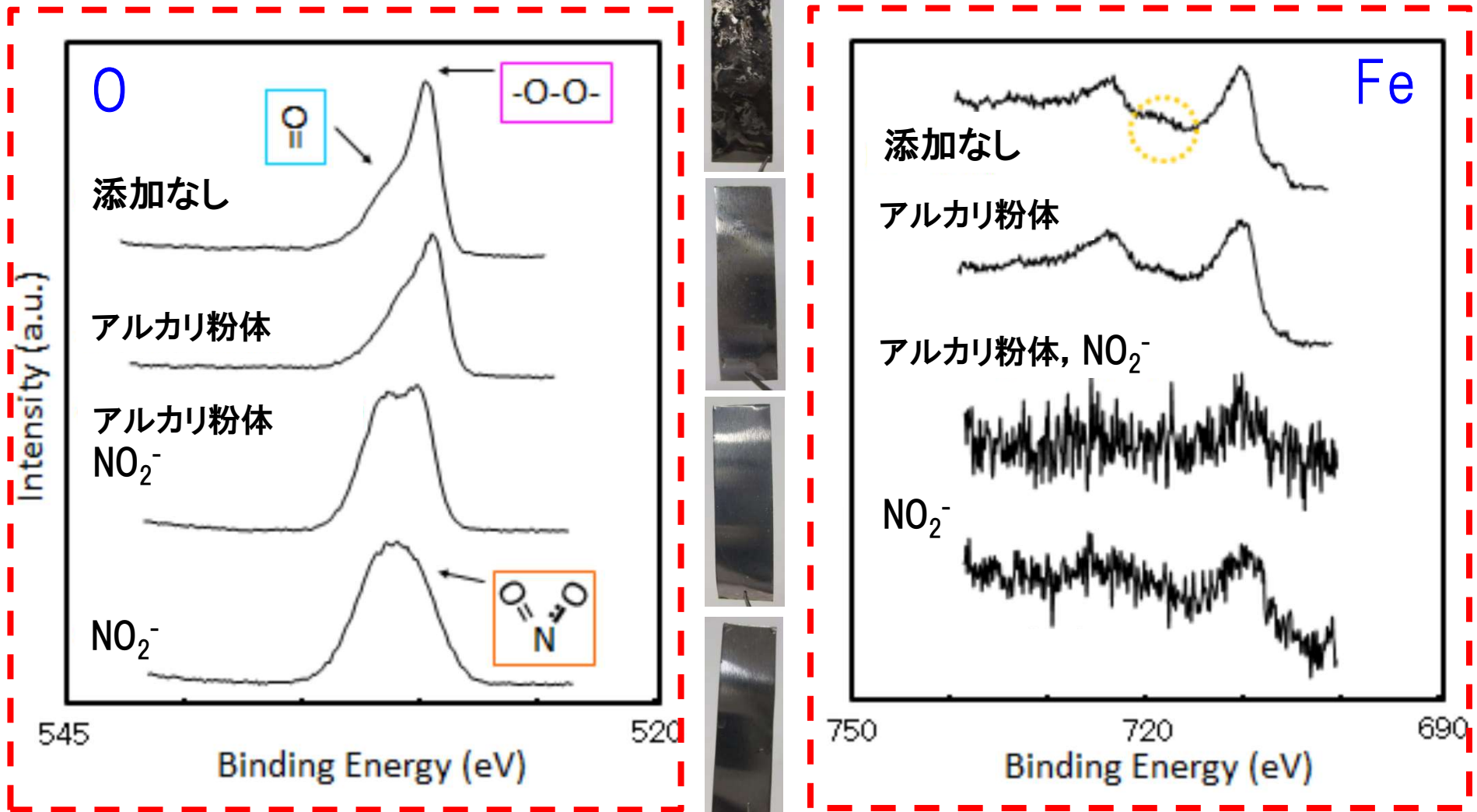
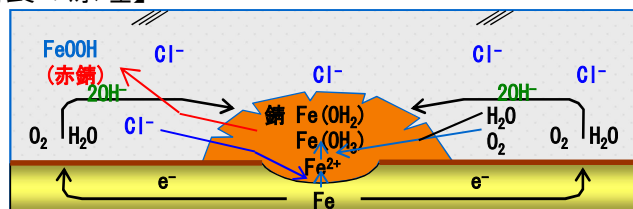


Fig. 空気雰囲気下水溶液中への各種添加物の効果

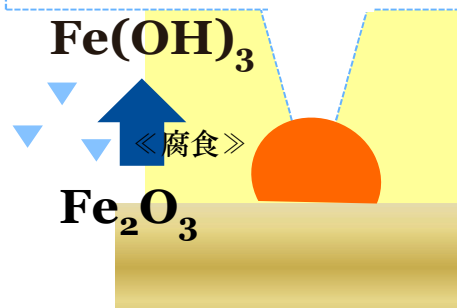
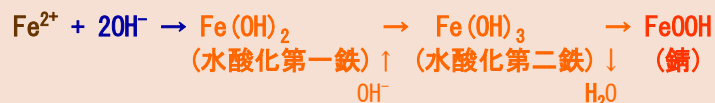
《防錆効果のメカニズム》

○反応推定図

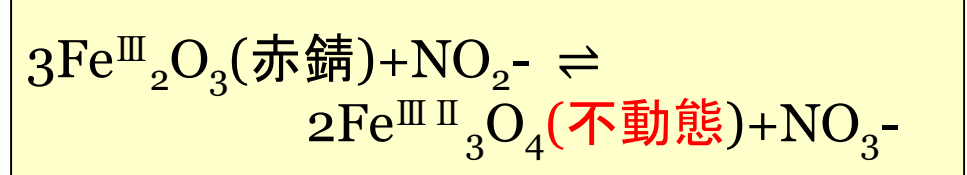
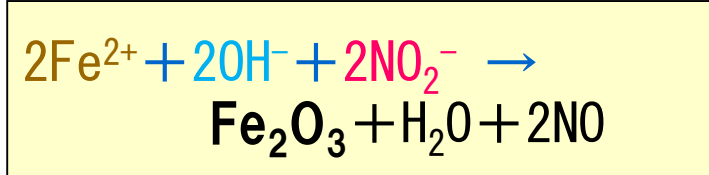
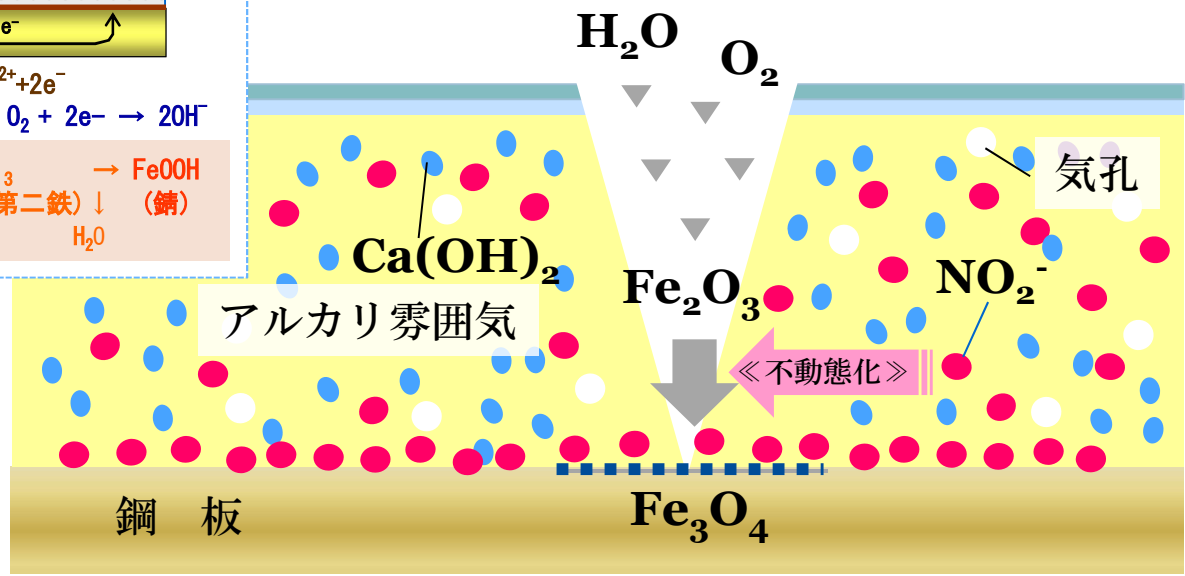
【腐食の原理】



- (1) アノード反応：腐食部 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
 (2) カソード反応：防食部 $H_2O + 1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$



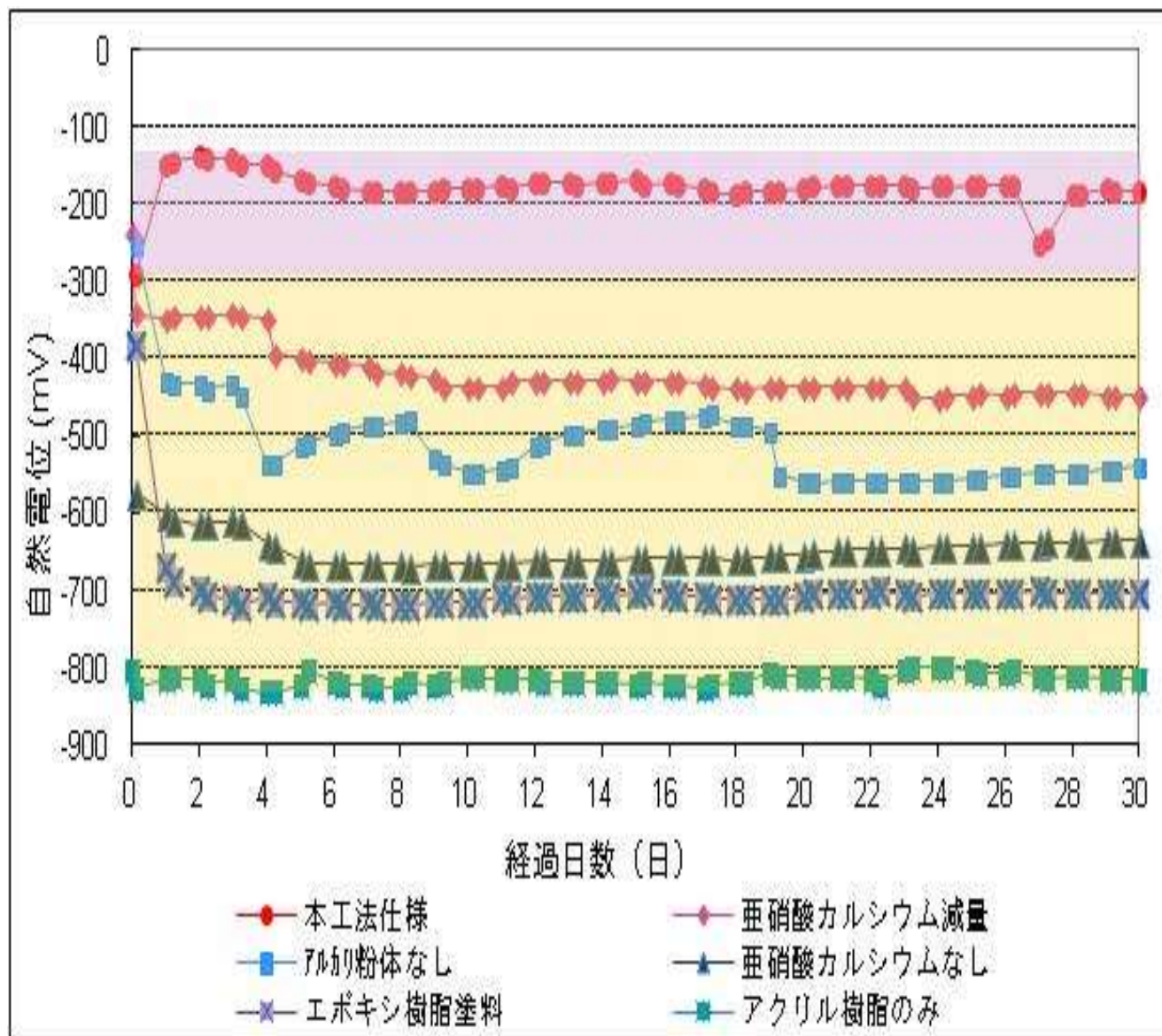
塗膜に傷を受けても錆びない!!!



鉄の酸化物中の一部の鉄が亜硝酸によって還元され、安定な酸化物不動態になる

《本工法の防錆効果》

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）

腐食なし
-200~-350mV 腐食不確定領域
-350mV, 以下腐食域

自然電位測定により
本工法の防錆効果の
優位性を確認できた

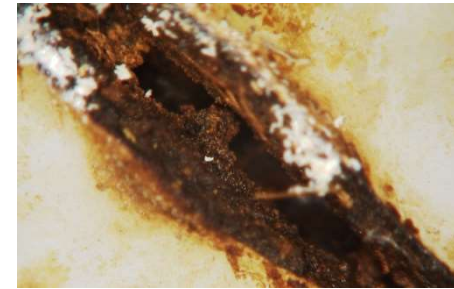
《 本工法の性能比較評価試験 》





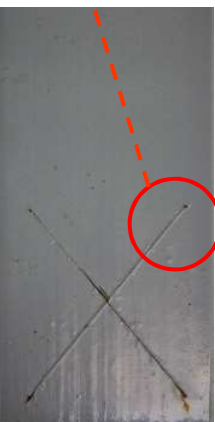


複合サイクル試験

評価基準: JIS K5600 サイクルA

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

試験時間: 2000時間(=250サイクル)



鋼板種類		本工法 / 標準 (溶剤)		本工法 / 準水系		比較 (水系)	
試験後							

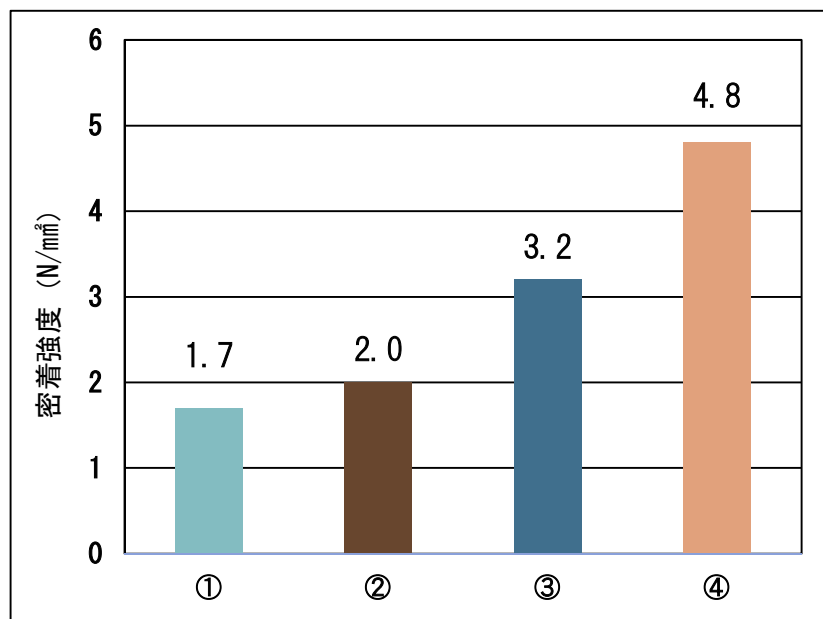
複合サイクル試験2000時間後、本工法は標準・水系仕様とも高い防錆効果を発揮

《本工法の総合性能比較評価試験》

本工法の密着強度評価試験

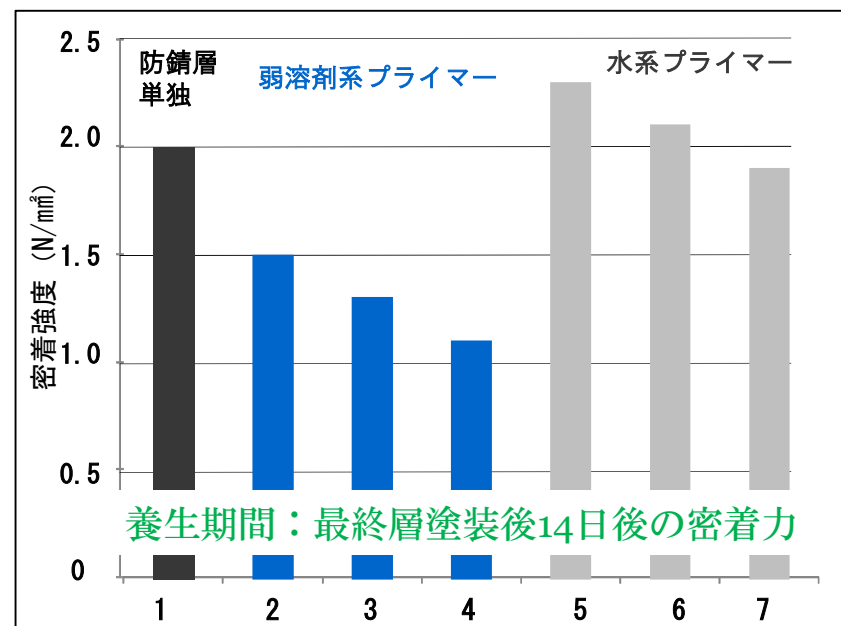
●養生条件別 密着強度試験

養生条件	
①	初期値（上塗塗装後14日後）
②	85日後（塩水噴霧試験2000時間後）
③	180日後（恒温室23℃60%）
④	180日後（②より約3ヶ月後）



●中間層/表面保護層別 密着強度試験

1	防錆層単独
2	防錆層+中間層
3	防錆層+中間層+表面保護層（ウレタン樹脂）
4	防錆層+中間層+表面保護層（ふっ素樹脂）
5	防錆層+中間層
6	防錆層+中間層+表面保護層（ウレタン樹脂）
7	防錆層+中間層+表面保護層（ふっ素樹脂）



防錆層のセメントの水和反応が進行し密着強度が上昇 → 中間層の選別が重要!

《水系仕様の基礎研究》

評価基準: JIS K5600 サイクルA

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

試験時間: 180日間(=4320時間, 540サイクル)

本工法水系仕様

仕様		塗布量
下地	3種ケレン	-
1層目	高炉スラグ 混合セメント系塗料	500g/m ²
2層目	高炉スラグ 混合セメント系塗料	500g/m ²
3層目	水系エポキシ塗料 中塗	160g/m ²
4層目	水系ふっ素塗料 上塗	120g/m ²



Rc- I

仕様		塗布量
下地	1種ケレン	-
1層目	有機ジンクリッチペイント	600g/m ²
2層目	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料 下塗	240g/m ²
3層目	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料 下塗	240g/m ²
4層目	弱溶剤形ふっ素樹脂塗料 中塗	170g/m ²
5層目	弱溶剤形ふっ素樹脂塗料 上塗	140g/m ²



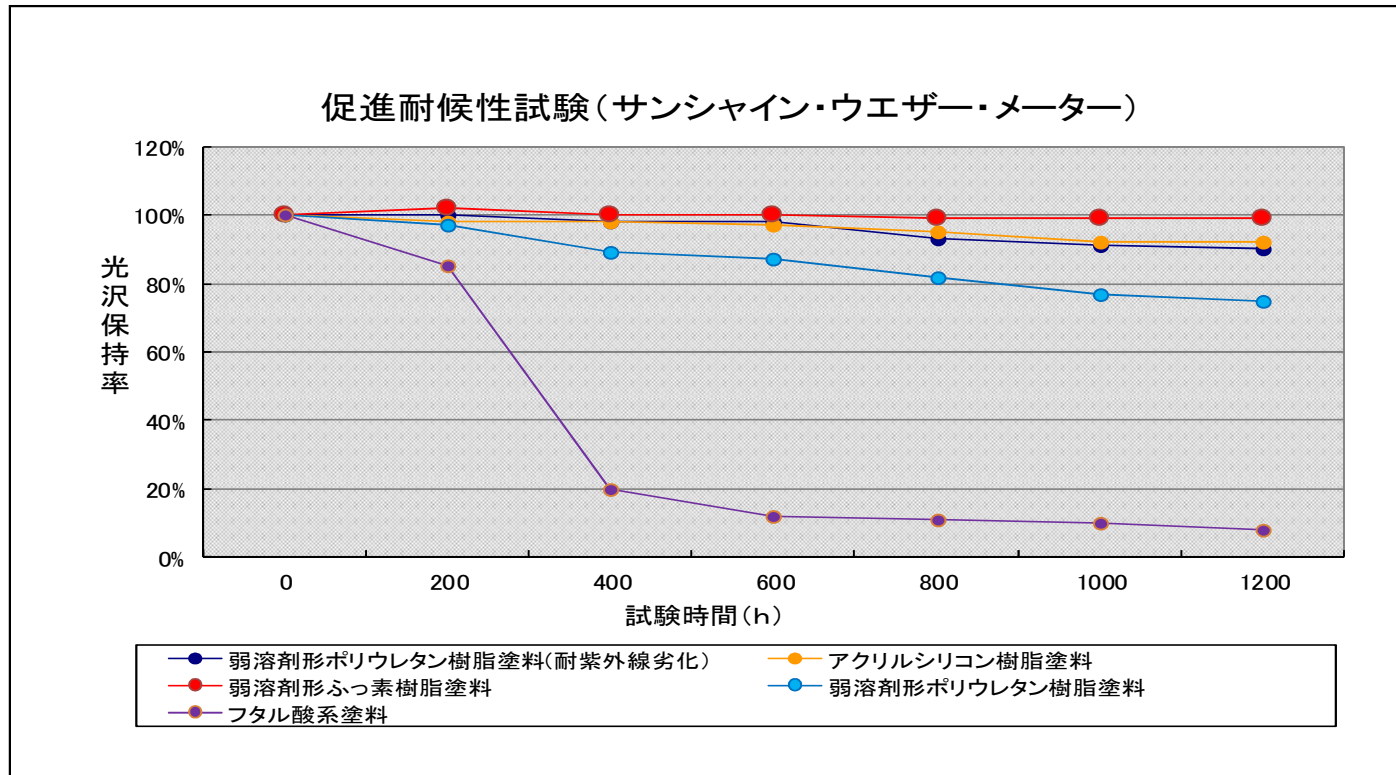
Rc- III

仕様		塗布量
下地	3種ケレン	-
1層目	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料 下塗	200g/m ²
2層目	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料 下塗	200g/m ²
3層目	弱溶剤形ふっ素樹脂塗料 中塗	140g/m ²
4層目	弱溶剤形ふっ素樹脂塗料 上塗	120g/m ²



ブラスト処理するRc- I と同等以上の防錆効果を発揮

《本工法の塗膜寿命推定》



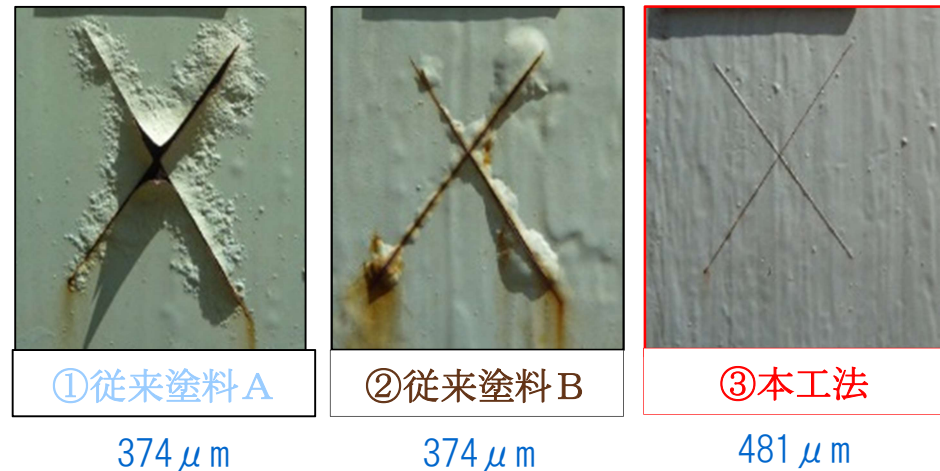
塗膜の種類	ふっ素樹脂塗膜	アクリルシリコン樹脂塗膜	ポリウレタン樹脂塗膜(紫外線吸収)	硬質ポリウレタン樹脂塗膜	エポキシ樹脂塗膜
膜厚減少度/年あたり	0.33-0.43 μm/年	1 μm/年	1 μm/年	2 μm/年	10 μm/年

《実環境-沿岸部での曝露試験》

■従来塗装仕様との比較試験



約3年経過時



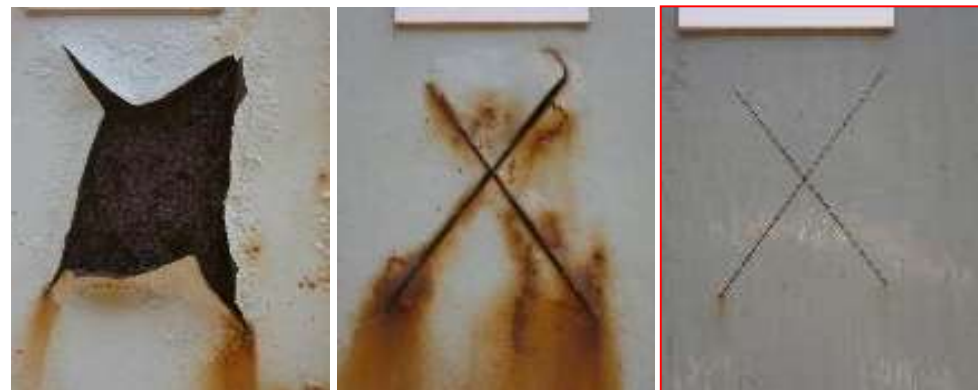
◇鋼板種類

黒皮を除去後、散水し、赤褐色の錆を発錆させた鋼板を使用



ケレンが難しい狭隘部、3種ケレン(手工具での簡易ケレン)をイメージした試験を実施

約5年経過時



《まとめ》

- ①塗替え時の既設構造物（特に鋼構造物）表面の素地調整時に、サンドブラスト処理が出来ない施工箇所への防錆効果が大きい。
- ②防錆層の考え方において、顔料にセメントを使用することで、多孔質で高アルカリ雰囲気塗膜を作製し、亜硝酸カルシウムの防錆効果を併せ持つ高炉スラグ混合セメント系防食塗料である。
- ③防錆層と表面保護層の中間に防錆層と上塗層の両面の特徴を活用する特殊プライマー層を設けることにより、防錆層中の亜硝酸カルシウムの上塗層への浸透による悪影響を防止し、亜硝酸カルシウムの溶出を押さえる。また、上塗層の耐候性を用い、紫外線劣化による本工法の長寿命化を図っている。