

自己修復型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 池田佳絵、池田幹友
エス・エルテック株式会社 下舞祥子、森山実加子
九州工業大学 日比野誠、清水陽一

1. はじめに

国内の鉄鋼、化学プラントは、海岸近くであり、厳しい腐食環境下にさらされている。一方、橋梁等の社会資本は設備から整備、補修の時代に転換し、特に現有の社会資本はその大半が更新の時期を迎えつつある。限りある予算を有効に活用し、民間プラント、社会資本の寿命の延伸は官民一体で推進すべき課題である。

現在、鋼構造物の防食技術による設備の耐久性向上、長寿命化策としては、重防食塗装が主体である。これらの背景を踏まえ自己修復型新規防食塗料（以下本工法と略記）は防錆層にアルカリ雰囲気と亜硝酸カルシウムの濃度を一定に保つ従来にない技術を塗料として確立したものである。

開発のポイントとして、亜硝酸カルシウムは、(1) 溶液中での実験で防錆効果が高いことは証明されている¹⁾が実構造物で作業性の問題から適用例がない。(2) 鉄筋コンクリート分野では防錆剤として使用されている²⁾が高濃度での実例が少ない。このことから筆者らは、高炉スラグを用いたアルカリ材料と、かつ亜硝酸カルシウムにより傷が入っても錆が進行しない自己修復機能を塗料の設計確立を目指した。

2. 塗膜構成・模式図

塗膜構成と模式図を図-1に示す。防錆層は高炉スラグ混合セメント（以下、高炉セメント）主体の多孔質硬化体で高濃度の亜硝酸カルシウムを保有し、亜硝酸イオンが

塗膜中を移動できるようにした。高炉セメントのアルカリ雰囲気は、亜硝酸イオンの防錆効果を高め、水系アクリル樹脂を用いることで、鋼面に追従する伸び強度と密着強度を持たせた。

表面保護層は、中塗層と上塗層から成り、弱溶剤系の材料で構成した。これにより、防錆層のアルカリ雰囲気の消失、亜硝酸イオンの溶出を防ぎ、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。

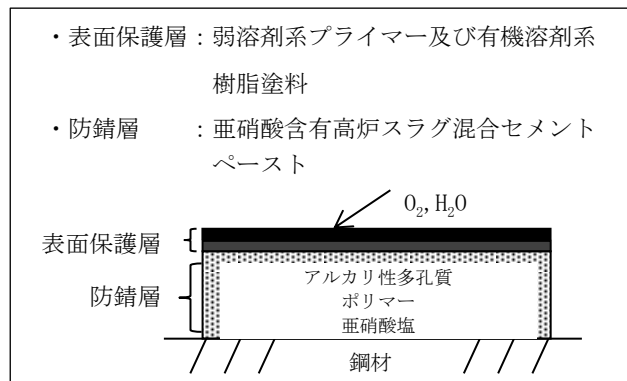


図-1 本工法の模式図³⁾

3. 本工法の特長

3.1 本工法の技術的戦略

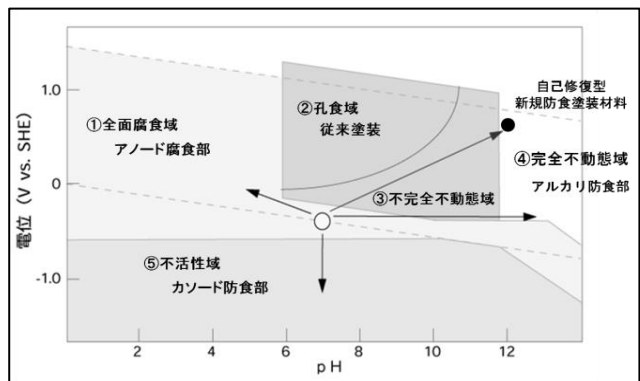


図-2 pHと電位の関係

本工法の戦略を図-2⁴⁾に示す。全面腐食域または孔食域にある錆面に対し、pH 値を高くすることで、不完全不動態域に移向させると同時に亜硝酸カルシウムによる防錆を目指した。高炉セメントと亜硝酸カルシウムを採用することで、アルカリ雰囲気と亜硝酸イオンを塗膜中に確保し、防錆性と作業性の両面から技術の確立を図った。高炉セメントと亜硝酸カルシウムの適正な組合せ範囲を図-3に示す。

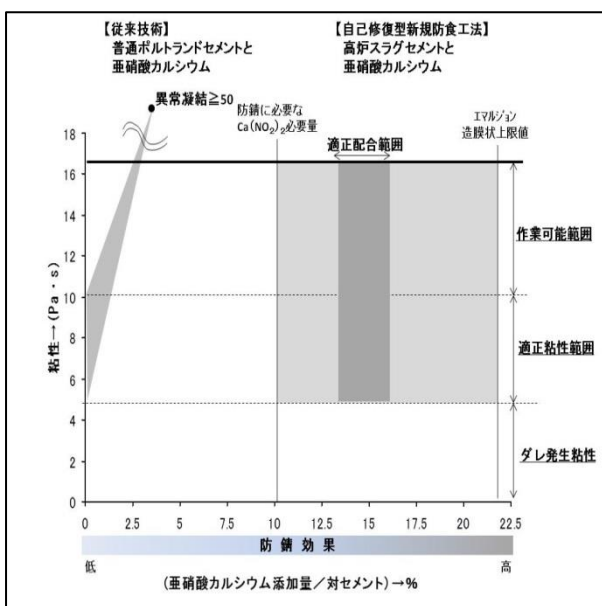


図-3 粘性と亜硝酸カルシウム添加量の関係

塗膜を厚さ 1 mm レベルで塗布し、乾燥やひびわれ、鋼材の変形に追従可能とする。水系アクリル樹脂と亜硝酸カルシウム水溶液重量比の適正範囲を写真-1、表-1 に示す。写真-1 より造膜性を確保するうえから、亜硝酸カルシウム 30/水系アクリル樹脂 70 は適正であり、亜硝酸カルシウム 40/水系アクリル樹脂 60 までは可能であることを確認出来た。また、表-1 からは密着力との関係は適正な配合比であれば、密着力 1N/m²以上を確保出来ることが分かった。

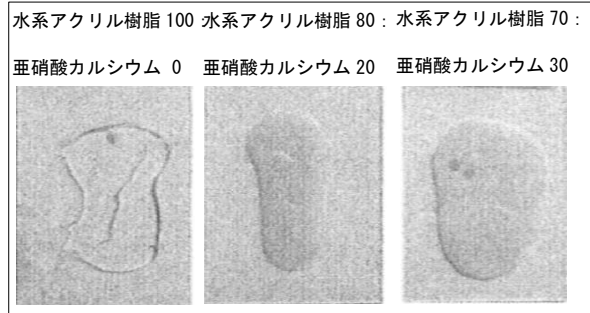


写真-1 水系アクリル樹脂と亜硝酸カルシウムの重量比に関する造膜状況

表-1 水系アクリル樹脂と亜硝酸カルシウム重量比と密着力の関係

アクリル/カルシウム比 ^{※1}	アクリル種類	アクリル固形分 (%)	カルシウム固形分 (%)	対セメント重量比 (%) ^{※2}	密着強度 (N/mm ²)
60/40	6485	16.50	6.00	21.40	1.15
	763				1.20
70/30	6485	19.25	4.50	16.07	1.24
	763				1.39
75/25	6485	20.63	3.75	13.39	1.54
	763				1.44
80/20	6485	22.00	3.00	10.71	1.34
	763				1.23

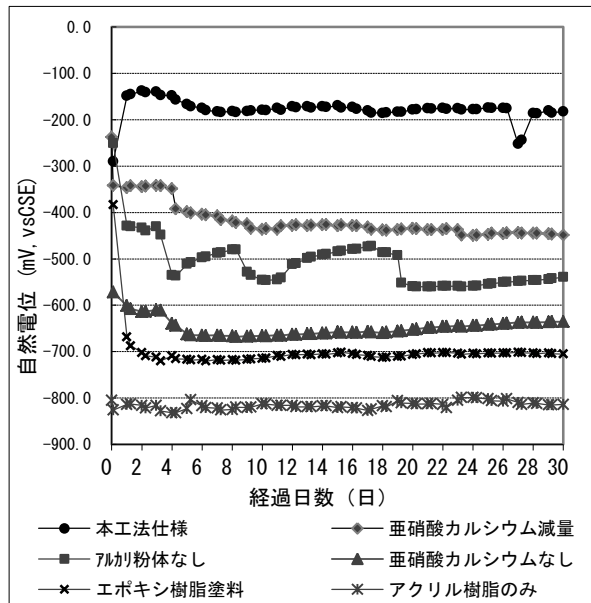
※1 水溶液の重量比 ※2 セメント量は 28%

3.2 本工法の防錆効果

3.2.1 防錆効果を発揮する因子の基礎検討⁵⁾

本工法を構成している防錆層中の各素材中で何が防錆に寄与しているかを検討するため、各素材の組合せと自然電位の変化を測定した。試験方法はサンドブラスト鋼板に本工法と各因子を除いた塗料を塗布し、模擬海水 (0.53ml/L NaCl 水溶液) の中に浸漬し、測定電極により電位の変化を測定した。図-4 に示すようにカルシウム、セメントと水系アクリル樹脂との組合せが一番防錆効果が高いことが分かった。セメント、ポリマ

一の組合せでも既存品であるエポキシ樹脂塗料以上に自然電位は貴側になることも分かった。一方、図-5 に示すように $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ のモル比と pH 環境による影響から、高 pH になるに伴い、モル比が低下し自然電位は同じでも防錆効果を保つことも分かった。



注) -350mV 以下で 90%以上の腐食あり (ASTMC876 規格)

図-4 防錆層各素材組合せと自然電位

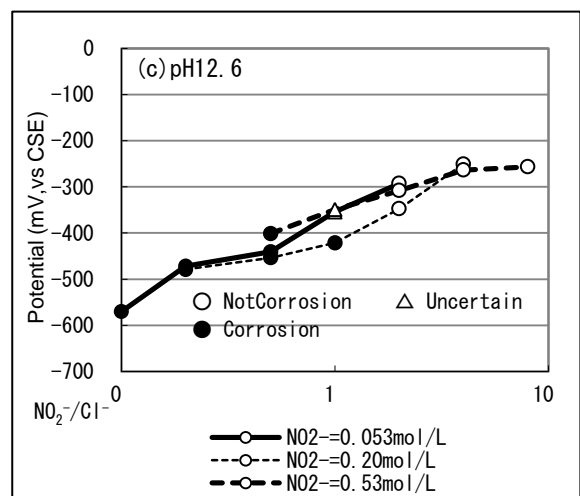
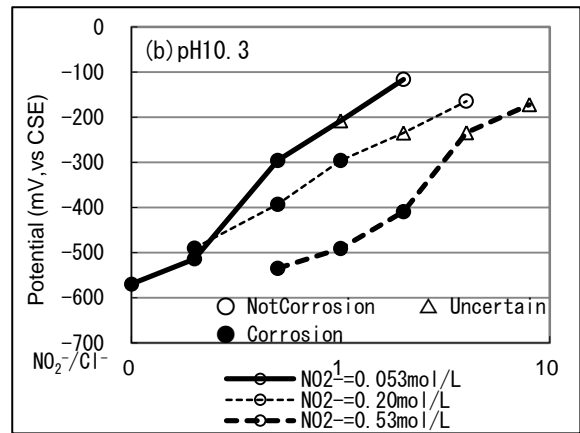
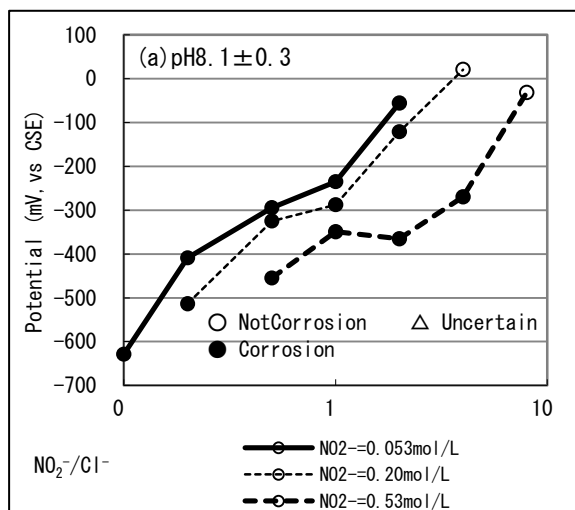


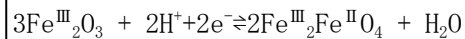
図-5 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ のモル比と pH 環境の影響

3. 2. 3 防錆効果のメカニズム⁵⁾

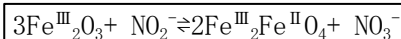
本工法の防錆メカニズムは、現在以下のように考えている。まず、下記の反応で、亜硝酸から電子が供給されて平衡が右に偏る。



次に下記の反応により、赤錆が黒錆へ還元される。



赤錆: $3\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ 黒錆: 不動態皮膜 $2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$
まとめると以下の反応式になる。



すなわち、鉄の酸化物中の一部の鉄が亜硝酸カルシウムによって還元され、安定な酸化物不動態と考えられる。この反応は亜硝酸の濃度が適度であることと、この効果が長期間継

続するには亜硝酸濃度が適度である必要があるが、塩基性条件が適している。図-6 に反応推定図を示す。

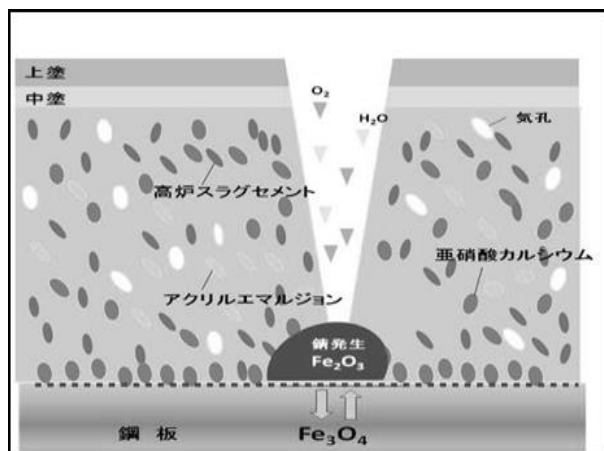


図-6 本工法反応推定図

4. 本工法の性能比較評価試験

4.1.1 重防食塗装との耐腐食性能比較

従来重防食塗装との耐腐食性能比較を複合サイクル試験と中性塩水噴霧試験の2つの促進試験で実施した。本工法の塗装仕様と比較した重防食塗装仕様を表-2、表-3に示す。

表-2 本工法塗装仕様

下塗	セメント	その他粉体	アクリル	亜硝酸カルシウム	膜厚
			(内水分量)		
下塗配合 (%)	26.1	23.9	16.8 (13.7)	4.5 (15)	400 μ m
中塗	弱溶剤系プライマー				30 μ m
上塗	有機溶剤系樹脂塗料				25 μ m
合計					455 μ m

表-3 重防食塗装仕様 (エポキシ樹脂塗料)

	名称	膜厚
1層目	厚膜型変性エポキシ樹脂塗料	100 μ m
2層目	厚膜型変性エポキシ樹脂塗料	100 μ m
3層目	厚膜型変性エポキシ樹脂塗料	100 μ m
4層目	ウレタン樹脂塗料上塗	30 μ m
合計		330 μ m

4.1.2 複合サイクル試験

a. 試験片

・ブラスト板 (JIS G 3101「一般構造用圧延鋼材」サイズ;150mm×70mm,厚み3.2mm)を北九州地区で人工的に錆びさせた後3種ケレン(マジックロン掛け)程度の軽微な素地調整を行った。

・各工程を1日に1工程刷毛塗り、2週間の室温養生を実施 (20 \pm 2 $^{\circ}$ C、60%RH)

・腐食評価用試験片(平板クロスカット入り)塗装系毎に2枚

写真-2に試験片サンプルを示す。

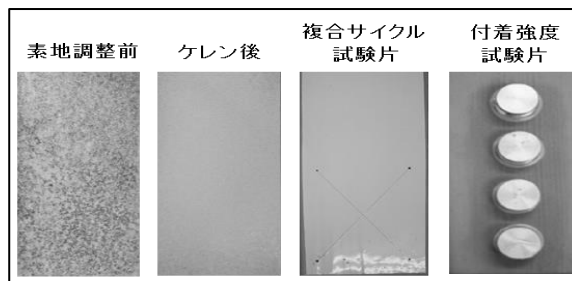


写真-2 試験片サンプル写真

b. 促進試験方法

複合サイクル試験 JIS H 8502「めっきの耐食性試験方法」より行った。本試験方法は、めっきの耐食性試験方法であり、JIS規格でめっきが腐食性なしと判断される時間は96時間である。一方、民間大手製造業で自社鋼構造物の塗替え塗装を選定する際に採用されている性能評価は、試験方法 JIS H8502 を用い1600時間経過後、防錆評価(錆幅、ふくれ幅)施工評価(ふくれ、割れ、仕上がり感)を比較する方法を採用している。従って、本研究では1600時間(200サイクル)で比較することにした。

試験条件の詳細は、塩水噴霧(5%NaCl、35 $^{\circ}$ C、2h)→乾燥(60 $^{\circ}$ C25%RH、4h)→湿潤(50 $^{\circ}$ C98%RH、2h)を1サイクル8時間とした。複合サイクル試験200サイクル後の試験結果を、写真-3、表-4に示す。

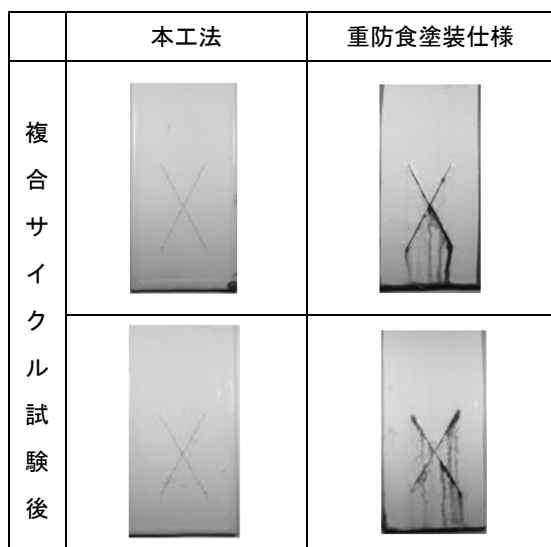


写真-3 複合サイクル試験結果

表-4 複合サイクル試験後評価

	本工法	重防食塗装仕様
錆発生率(%)	0	30~50
防錆評価	良	不良
施工評価	良	良
総合評価	優良	不良

4.1.3 中性塩水噴霧試験

a. 試験片

使用する鋼板はサンドブラスト鋼板（ブラスト Sa₂1/2）、鍍鋼板（3種ケレン相当）、黒皮付き鋼板の3種類を準備した。

他は、複合サイクル試験と同様に準備した。

b. 促進試験方法

一般塗装の評価法として、JIS K 5600-7-1「耐中性塩水噴霧性」の試験期間は2000時間を採用した。

試験結果を写真-4に示す。

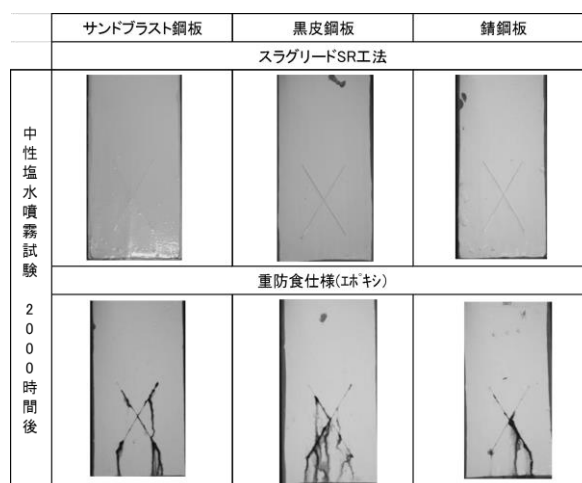


写真-4 中性塩水噴霧試験 2000 時間後結果

被塗布素材3種類共、従来の変性エポキシ塗装と比較し、防食効果が大幅に改善されている。本工法は、一般外面塗装系また塗替え塗装系としても防食性能上は適用できることが確認された。

4.2 本工法の総合性能比較評価試験

4.1で防食性能評価は従来品と改善出来る見通しがついたので、ここでは防錆層、中間層、上塗層の一体化断面から評価試験を実施する。評価は密着強度、吸水率、塗膜寿命の3項目とした。

4.2.1 本工法の密着強度評価試験

密着強度試験を複合サイクル試験の前後で養生条件を変化させて実施した。

a. 試験方法と結果

初期値（試験前）は、上塗後14日間を室温養生期間とし、その後接着剤でドリーを取付け、翌日接着剤の硬化を確認し、ドリー周辺をドリルでカッティング（母材表面まで）し、周囲と絶縁処理した。試験片を引張り試験機にセッティングし所定の速度で引張り、変位と最大引張力を測定した。

一方、耐腐食性能評価試験後の試験片を試験槽から取出し、3つの条件下で養生した。その後、試験前の手順と同様に密着強度試験を実施した。密着強度の試験条件を表-5、試験結果を図-7、測定した付着強度の各工程を写真-5に示す。

表-5 密着強度の養生条件

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°C60%）
④	180 日後（②より約 3 ヶ月後）

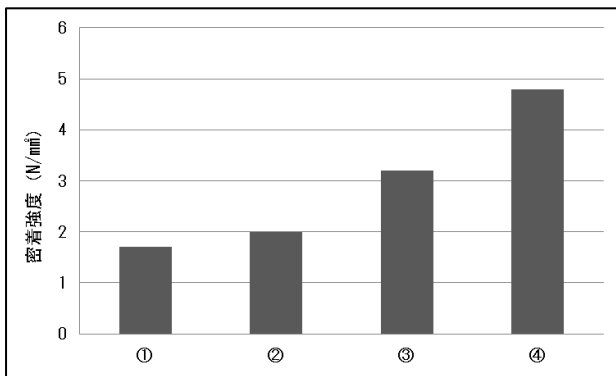


図-7 養生条件と密着強度の変化

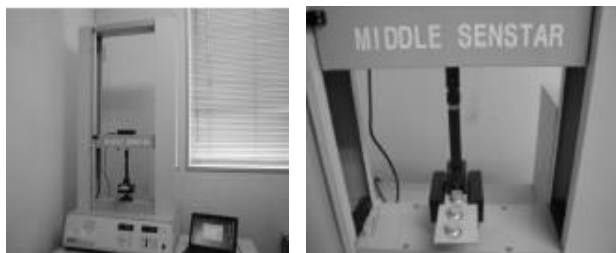


写真-5 密着強度試験機と密着試験状況

複合サイクル試験は、クロスカット部からの塩水の侵入により、従来品のエポキシ樹脂系は密着強度が低下したが、本工法は防錆層の高炉セメントの水和が進行するため密着強度は大幅に上昇した。これらの傾向より、中塗層であるプライマーの選別は特に重要である。溶剤系は防錆層内に浸透し、水系アクリ

ル樹脂等の劣化を促進するため、配慮する必要がある。

試験結果（上塗塗装後 14 日後）は図-8 に示す。

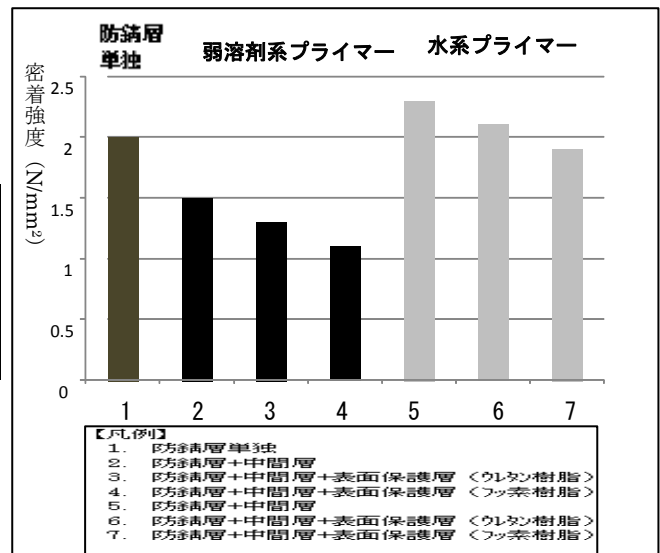


図-8 密着強度と中間層／表面保護層の影響

4. 2. 2 本工法の吸水率

防錆層単独、防錆層と表面保護層を塗装後の水分吸収率を測定した。まず、防錆層単独での吸水率を把握することとした。水系アクリル樹脂A、Bを使用した防錆層を JIS K 6251「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-引張特性の求め方」に規定されているダンベル状 2 号型を作成し、1 週間養生した後、温水に浸漬した。浸漬後 1 日、3 日、7 日の重量を測定し、浸漬前の重量に対して、その増加量を吸水率として、計測した。防錆層単独の吸水率変化を図-9 に示す。

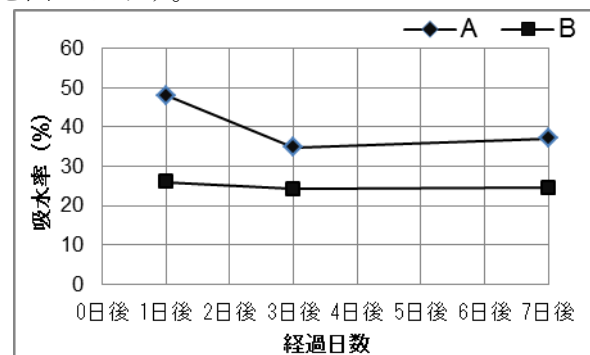


図-9 防錆層単独の吸水率変化

計測結果から、防錆層単独では25～40%程度の吸水率であることが分かった。次に4種類の表面保護層を選定し水系アクリル樹脂Bを使用した防錆層を200 μm 塗布した翌日に各表面保護層の標準塗布量を塗布した後、1週間の養生後、同様の試験を行った。図-10に防錆層と表面保護層を塗布した吸水率の変化を示す。

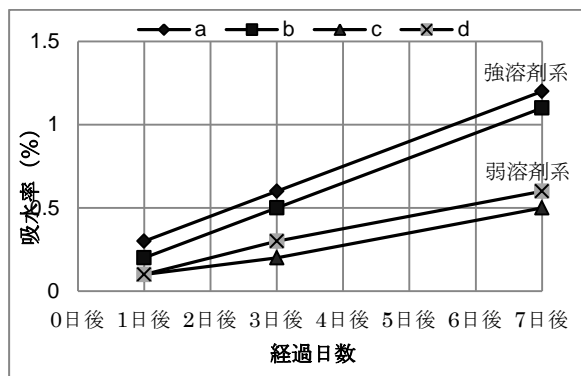


図-10 防錆層と表面保護層を塗布した吸水率変化

計測結果から、表面保護層を塗布することで、1.5%以下まで吸水率を下げることができ、表面保護層の種類によっては、0.5%程度まで下がることが分かった。

4. 2. 3 本工法の塗膜寿命推定

塗膜の寿命は塗膜損耗速度から推定した。本工法塗膜寿命は中塗材と上塗材の寿命に期待する事が大きい。各樹脂の膜厚減少量を表-6に示し、推定した結果を図-11に示す。

表-6 各樹脂の膜厚減少量

塗膜の種類	ふっ素樹脂塗膜	ポリウレタン樹脂塗膜	硬質ポリウレタン樹脂塗膜	軟質ポリウレタン樹脂塗膜	エポキシ樹脂塗膜
		(耐紫外線劣化)			
膜厚減少度	0.33-0.43	1	2	4	10
/年あたり	$\mu\text{m}/\text{年}$	$\mu\text{m}/\text{年}$	$\mu\text{m}/\text{年}$	$\mu\text{m}/\text{年}$	$\mu\text{m}/\text{年}$

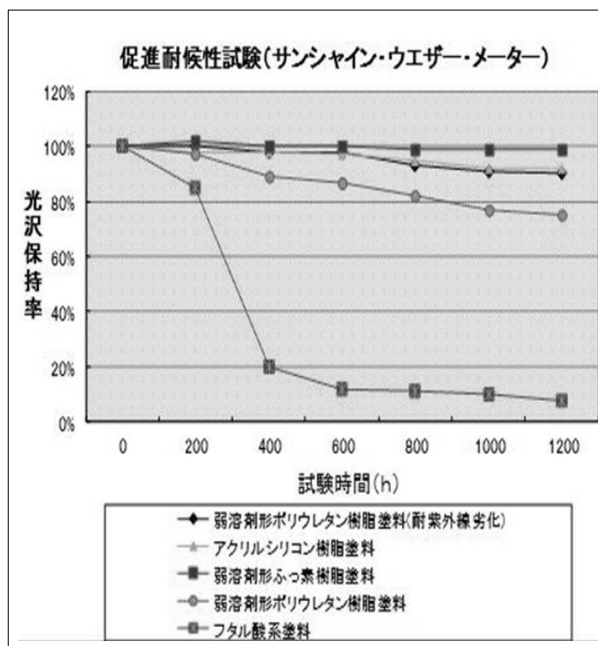


図-11 促進耐候性試験結果

5. まとめ

本工法は、防錆性能、密着強度、塗膜の吸水性から総合性能を判断し、従来の重防食塗装工法に替わる工法として期待できる総合的知見が得られた。

- 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自己修復防食塗料である。
- ③防錆層と表面保護層の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蒸発を押さ

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。

[謝辞]

本研究の一部は、九州経済産業局の平成 22・23 年度地域イノベーション創出開発事業の支援による。

参考文献

- 1) 防錆モルタルに関する研究 (コンクリート工学論文): 日産化学工業株式会社 中央研究所 堀孝廣 1994 年 1 月
- 2) JCI 九州支部 学術専門委員会: コンクリート用混和材料の企画と性能評価 1999 年 11 月
- 3) 第 56 回日本学術会議材料工学連合講演会: 「高炉スラグと亜硝酸を活用した自己修復型防錆塗料材料」 2012 年 10 月
- 4) コンクリート構造物に対する電気化学的応用 (コンクリート工学 Vol. 36): 早稲田大学 理工学部 関博 1998 年 2 月
- 5) 九州経済産業局: 平成 22・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 (22U8007) 2012. 3