

重防食塗装系の剥離要因に関する調査

本州四国連絡高速道路株式会社 正会員 ○大塚 雅裕
 本州四国連絡高速道路株式会社 正会員 楠原 栄樹

1. はじめに

本州四国連絡道路の海峡部長大橋の塗装面積は約 400 万 m^2 を有し、1 橋梁の塗替規模も膨大で長期の塗替え期間を要する。このため、塗装は、塗膜の寿命予測を行い、適切な時期に上塗り及び中塗りを塗り替える予防保全を基本としている¹⁾。寿命予測において、塗膜の劣化形態は上塗り表面からの消耗を想定し、耐候性に優れた上塗り塗料に長期の寿命を期待しているが、上塗りが剥離する劣化形態も確認されており、剥がれが塗膜寿命を決めることもあり得ることから、上塗りの剥離に関する要因調査を実施したので報告する。

2. 剥離現象

本州四国連絡橋では、将来の塗替え回数の低減を図るために、建設時より下地に無機ジンクリッチペイント、上塗りにポリウレタンまたはふっ素樹脂塗料を有する重防食塗装系を採用している。塗膜の更なる長寿命化を図るために上塗り塗料の耐候性の改良も進めてきたが、一方で、上塗りが残存した状態で中塗りのエポキシ樹脂塗料が変色・劣化し、上塗りとは中塗りの層間の付着力が低下して上塗りが剥離する現象が確認されている。写真-1 はガムテープにより上塗りを強制的に剥離し、露出した中塗りの顕微鏡観察の例であり、当初は白色であった中塗りが黄色している。



写真-1 中塗りの黄変

3. 要因調査

本州四国連絡橋は海上またはその近傍に架橋され、飛来塩分が多い環境にあることから、塩分が中塗りの劣化に影響していることが疑われた。そのため、塗膜中での塩分の浸透状況を EPMA 分析により確認した。上塗りがポリウレタン樹脂塗料の橋梁の塗膜を採取し、塗膜表面から SAICAS 試験²⁾装置により斜面状の切り込みを入れ、切削面に対して EPMA 線分析を行った。EPMA 分析で対象とした元素は、Na, Mg, K 及び Cl である。分析結果を図-1 に示す。

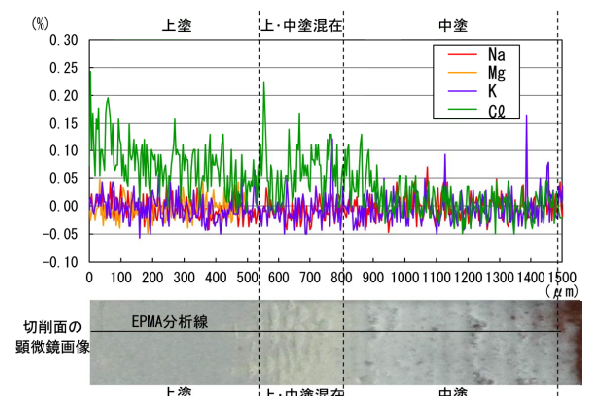


図-1 EPMA 分析結果

Cl は塗膜表面から内部に浸透し、上塗りと中塗りの層間まで分布しているのに対し、その他の物質は微量で塗膜表面から浸入する傾向が見られない。これは、付着塩分が吸湿してイオン化した時、 Na^+ イオンや Mg^{2+} イオンは、周囲の水分子を拘束する性格（正の水和）を持つため、上塗り塗膜内を流動しにくくなるのに対し、 Cl^- イオンは水分子の運動を自由にする性格（負の水和）を持つため、流動し易いことが起因していると考えられる。 K^+ イオンも負の水和をするが、海水における塩化カリウムや硫化カリウムは低濃度で、いずれも潮解性が低くイオン化しにくいことから、上塗り表面に K^+ イオンがほとんど存在しなかったためと考えられる。

4. 再現試験による検証

塗膜を透過した Cl^- イオンが中塗りの劣化に起因していると推測されたため、中塗り単層塗膜の促進試験を行い、実橋塗膜の劣化状態の再現を試みた。再現試験に用いた試料は、ふっ素樹脂塗料用の中塗り塗料（エポキシ樹脂）とした。再現試験塗膜と実橋塗膜との比較は、外観観察及び赤外分光試験（顕微 ATR 法、以下「IR」

キーワード 重防食塗装, エポキシ樹脂塗料, 剥離, 赤外分光試験

連絡先 〒651-0088 神戸市中央区小野柄通 4-1-22 TEL 078-291-1073

と記す) により行った. 表-1 に試験条件を示す. 促進期間は 4 ヶ月を予定したが, 水と塩水以外の薬品については早期に変色を確認されたため, 期間を短縮した.

表-1 促進試験条件

名称	促進方法	使用薬品等		暴露環境	暴露期間
促進1	浸漬	水	イオン交換水	50℃	120日
促進2		塩水	5wt%塩化ナトリウム水溶液		
促進3		塩酸	35%濃塩酸	室温	42日
促進4		次亜塩素酸	高濃度次亜塩素 塩素濃度500ppm		
促進5	暴露	塩化水素ガス	35%濃塩酸	室温	42日
促進6		塩素ガス	次亜塩素酸ナトリウムと塩酸を混合		
促進7	屋外暴露	紫外線等	H21.3暴露開始	屋外	6.3年経過

促進試験等の結果を表-2 に, IR スペクトルの例を図-2 に示す. 促進後の外観は, 屋外暴露を除き全ての試料に変色が見られた. 表-2 の促進 4 及び促進 6 は試料に触れると壊れる程に劣化していた. IR の結果は, 変化が見られた 1410, 870 cm^{-1} 付近の吸収及び 1080 cm^{-1} 付近に着目した. 1410, 870 cm^{-1} 付近の吸収は, 塗料の改質を目的に配合される体質顔料の炭酸カルシウムと考えられ, 実橋塗膜 A を除きピークが減少または消失したことを確認した. 実橋塗膜 A は付着力が比較的良好な塗膜であったため, この吸収の変化が見られなかったと考えられる. 1080 cm^{-1} 付近の吸収は, 3 種類の実橋塗膜と促進 3 が減少する傾向を示しており, 実橋における劣化は塩酸による可能性が高いと思われる. なお, この 1080 cm^{-1} 付近の吸収は, エポキシ樹脂内のエーテル結合または硬化剤のアミノ基に関連すると思われるが, IR で由来の詳細は同定できない. しかし, エーテル結合は容易に切断しないことから, 酸が作用して硬化剤のアミノ基に構造変化が生じた可能性がある.

表-2 促進試験結果及び IR 試験結果

名称	劣化因子	外観	I R の吸収	
			1410, 870 cm^{-1} 付近	1080 cm^{-1} 付近
促進1	水	僅かに黄変	減少	顕著な変化なし
促進2	塩水	僅かに黄変	減少	顕著な変化なし
促進3	塩酸	茶色	消失	減少
促進4	次亜塩素酸水	茶色(触れると壊れる)	消失	増大
促進5	塩化水素	濃茶色	消失	顕著な変化なし
促進6	塩素	黄変(触れると壊れる)	消失	増大
促進7	紫外線等	変色なし	消失	増大
実橋塗膜 A	—	変色なし	顕著な変化なし	減少
実橋塗膜 B	—	変色なし	減少	減少
実橋塗膜 C	—	黄変	消失	減少

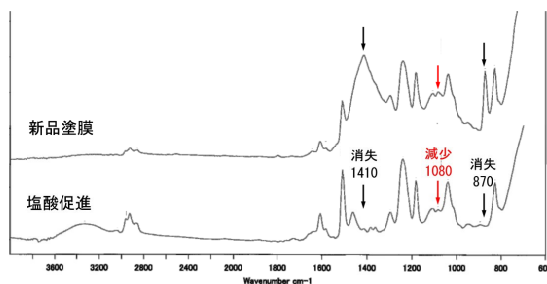


図-2 IR スペクトル (促進 3: 塩酸)

5. 酸の生成過程の推測

上記の劣化要因と考えられる塩酸の生成過程を次のように推測した. 塗膜表面に付着した塩分は高湿度雰囲気中で吸湿, イオン化し, 水分子と Cl^{-} イオンが上塗り浸透する. 乾燥雰囲気に転じた際, 水分子は排出されるが, 水分子に比べ透過しにくい Cl^{-} イオンは塗膜内に残留する. 塗膜内の水分子は僅かに H^{+} イオンと OH^{-} イオンに電離しており, 水分子排出の際に電氣的バランスを維持するために H^{+} イオンは残留し, 水分子と OH^{-} イオンが優先的に排出されるとすれば, 僅かな量の塩酸が生成し, 水分子の排出に応じて塩酸濃度が増大する状況が生じる.

6. まとめ

塗膜切断面に対し EPMA 分析をした結果, 塩素のみが塗膜内に浸透していることが確認された. 塩素化合物による促進試験を行い, 実橋塗膜と IR による比較をした結果, 1080 cm^{-1} 付近の吸収の変化は塩酸による促進の結果と実橋塗膜が類似しており, また炭酸カルシウムに起因する吸収が減少することも確認された. 以上より, 塩酸による硬化剤のアミノ基の構造変化, 体質顔料の化学反応が付着性に影響していることが推測される.

最後に, 神戸大学大学院応用化学専攻の西野教授には, 分析結果の評価にあたりご助言いただいた. 記して謝意を表します.

参考文献

- 1) 大塚, 楠原: 重防食塗装の劣化予測手法の開発, 第 62 回構造工学シンポジウム, 2016
- 2) 西山, 高橋: 「表面一界面切削法」による塗膜物性の定量的測定法, 色材, 1989