

## 異なる大気環境における機能性防錆塗装システムの初期腐食挙動

宮崎大学 学生会員 ○兼松 克行 宮崎大学 正会員 中野 敦  
 宮崎大学大学院 学生会員 汐川 晶 宮崎大学 正会員 森田 千尋  
 (株)オリエンタルコンサルタンツ 非会員 博多屋 智志

## 1. 研究背景・目的

鋼道路橋の老朽化が漸進的に進行する我が国では、赤錆を安定した錆へ転換する機能性防錆塗装システムが新しく多数開発されている。狭隘部などで1種ケレン程度(ブラスト工法)の素地調整が困難な場合でも、3種ケレン程度の素地調整を行い、残った赤錆を化学的に安定した錆に転換する塗装法である。これにより、長期防食性能を保持し、騒音やケレンダストなどの環境負荷の低減、LCCの削減に繋がる。しかし、黒錆の安定期間が不明瞭であることや実環境での従来塗装との比較試験が実施されていない<sup>1)</sup>など、各塗装システムの性能においては未解明な部分が多い。そこで本研究では、各機能性防錆塗装システムの試験体を作製し、塗膜断面からそれぞれの錆安定化機構について調べた。また、鋼板表面上の残存錆厚と付着塩分濃度を变化させた鋼板に従来塗装と5種類の各種塗装システムの試験体を作製し、宮崎県内2か所において実施した大気暴露試験を用いて、それらの初期腐食挙動について評価した。

## 2. 試験方法

試験体はSS400鋼材：150×70×2.3mmの鋼材を使用した。裏面には防錆塗料による保護塗装をしている。この試験体を塩害環境下において1年間自然発錆させたのち、3種ケレンを想定して、錆厚を75μmと25μmに調整した。また、錆厚25μmの試験体においては、現場塗装時において工程中に飛来塩分が塗膜内に含まれる可能性を考慮し、100mg/m<sup>2</sup>の付着塩分を含有させた。表-1に試験体の初期条件を示す。各条件にて作製した鋼板上に従来塗装系(Rc-I, Rc-III)および5種類の塗装システム(A~E)を塗布した防錆塗装鋼板を図-1のように作製した。試験体は、「工法\_暴露場所の頭文字\_初期条件」のように分類した。本システムの錆安定化機構および暴露開始後初期の腐食性状は以下のように検討する。

はじめに、塗装システムは塗装前の残存錆の表面性状によって、その後の腐食特性に大きく関わることが予想される。そこで、手工具による素地調整前(錆厚約105μm)と調整後(錆厚約75μmと約25μm)の天然錆板表面にX線を照射(PANalytical X'Pert-Pro MRD)し、腐食生成物の変化を検討した。

次に、素地調整した試験体に5種類の塗装システムを塗布した。その工法によって残存錆が安定化に至るまでの仕組みが採用されている。そこで、各塗装システムの断面構造を把握し各工法の錆安定化機構を推察するため、SEM観察およびEDXによる元素分析を行った。

暴露架台と試験体を宮崎県下2か所に設置し、2021年7月から暴露試験を行った。1つは宮崎大学木花キャンパス構内の暴露試験場において、試験体の暴露面は南向き、水平角度30°に設置した。もう1つは同学延岡フィールド構内に、海側の北向きに水平角度30°で設置した。なお、延岡試験場は北および西は直接海に面している。暴露期間は5ヶ月間とし、点錆やふくれなどの塗膜の表面性状の変化を1ヶ月ごとの外観観察によって調べた。それぞれの暴露試験場の腐食環境は、ドライゲージ法による飛来塩分量の測定や風向・風速および気温・湿度などの気象観測を行った。

## 3. 結果と考察

図-2に塗装前錆板のX線回折結果を示す。素地調整前はレピドクロサイト(γ-FeOOH)が多く、わずかにマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)も検出された。一方、調整後の錆板はマグネタイトの回折が支配的となった。この傾向は錆厚が小さくなるほど多く見られた。これは、錆層の下層において酸素の補給が抑制され、レピドクロサイトからマグネタイトに還元された<sup>2)</sup>ものが、表面研磨によって露出したものと考えられる。すなわち、錆表面を3種ケレンによって研磨することで錆の安定化を図ることができるものと考えられる。しかしながら、マグネタイトは還元性の環境下で初めて安定する化合物であるため、早急に塗装し酸化を防止する必要があることも示唆した。

表-1 試験体の初期条件

ケース	残存錆厚(μm)	付着塩分量(mg/m <sup>2</sup> )
1	75	0
2	25	0
3	25	100

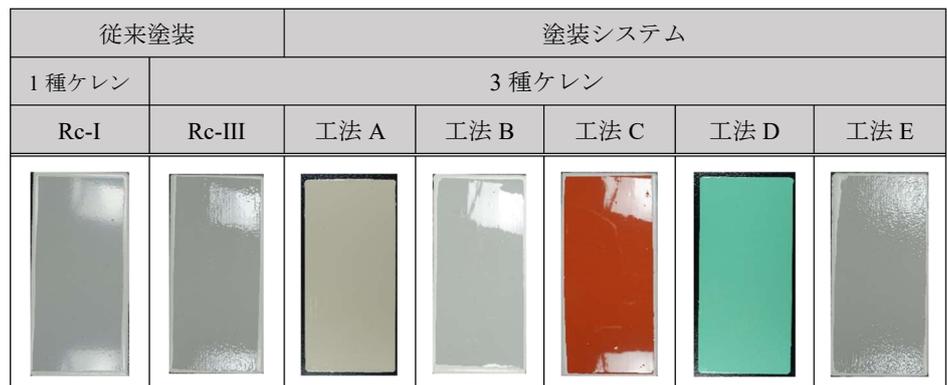


図-1 各種塗装システム

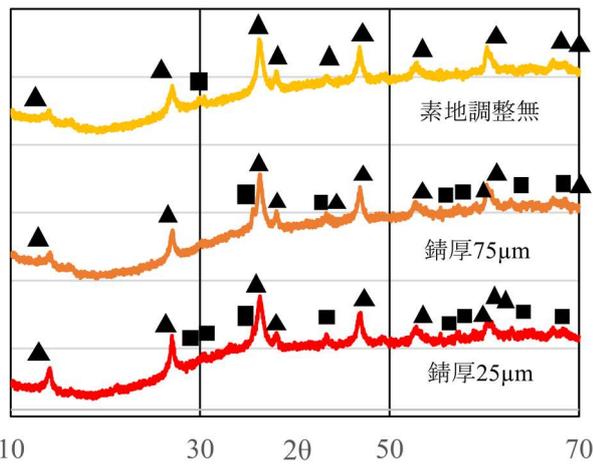


図-2 X線回折結果

▲ : レピドクロサイト ( $\gamma$ -FeOOH), ■ : マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

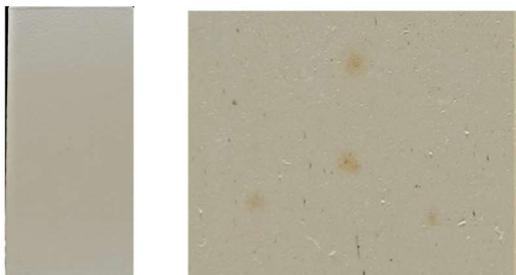


図-4 5ヶ月後のA\_N\_1 (左) と中心部の点錆 (右)

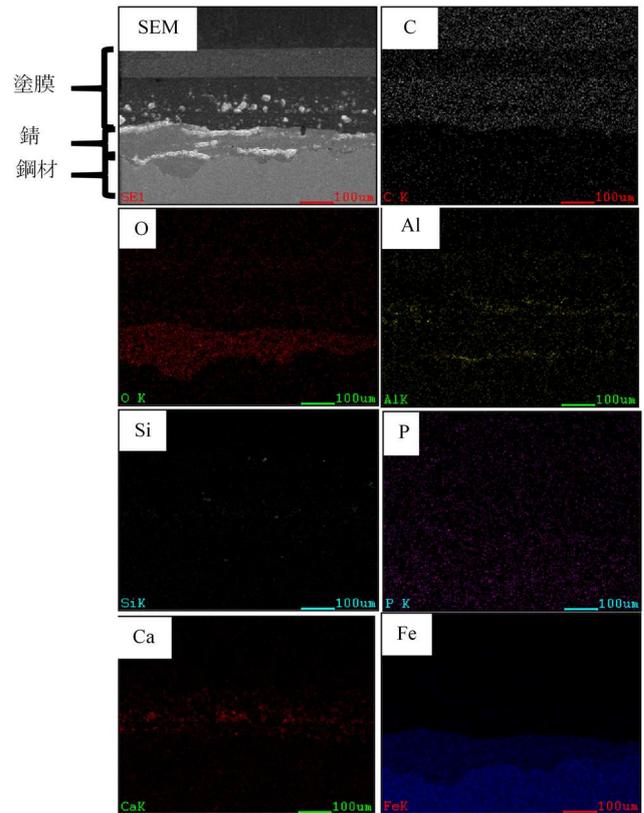


図-3 工法BのEDX及びSEM像

各塗装システムに関して EDX による断面解析を行った結果、工法ごとで断面に特徴があり、錆安定化機構も異なることが判明した。工法 B の SEM 画像および主要な元素分布を図-3 に示す。断面構造は素地鋼板上に、約  $75\mu\text{m}$  に調整された残存錆があり、その上に下塗り、中塗りおよび上塗りとして 3 層の塗膜で構成されている。塗膜の中でも錆の安定化に直接寄与する下塗りには、粒状の物質が分布していた。分布元素は、Ca, Al のような、Fe よりもイオン化傾向が大きい金属元素が検出されている。これらの金属元素は、鉄よりも早期にイオン化、消費されることで鉄を保護しているとも考えられる。また、粒状の周囲には O、微量の P も検出されていることから、アルカリ性環境を保持するリン酸塩系または亜リン酸塩系の金属化合物と推察できる。さらに、下塗り層全体に C と微量の Si が検出されていることから、対汚染性の有機ケイ素樹脂が含まれていると考えられる。以上の塗膜構成により、酸素や水分などの腐食因子を鋼素地から保護し、塗膜内を還元性の環境に保持することによって、残存錆をマグネタイトに安定させていると推定できる。

工法 B と錆安定化機構が異なるのは、工法 E であった。工法 E では、Al が下塗りとして錆層から検出された。山下ら<sup>1)</sup>は、 $\text{Al}^{3+}$ を添加した反応性塗料により、オキシ水酸化鉄の中でも防食性に優れたゲーサイト ( $\alpha$ -FeOOH) 構造を主体とした錆層に変化することを解明した。よって、ち密な錆構造のゲーサイトの存在によって、防食性が保持されていると推察できる。

5ヶ月間の大気暴露試験により、試験体によっては点錆およびふくれの発生が視認された。図-4 に表面変化の一例として、5ヶ月後の A\_N\_1 試験体の外観および中心部に生じた点錆を示す。この変化は暴露開始後 2ヶ月後に確認され、その後は大きな変化が見られなかった。塗膜表面上のふくれは、塩分を含有したケース 3 の試験体で多くみられた。また、ふくれの数は延岡に設置した試験体の方が比較的多く確認されている。環境測定により、飛来塩分量は木花試験場で  $0.237\text{mdd}$ 、延岡試験場で  $0.582\text{mdd}$  であり、延岡試験場の方が厳しい環境であることが分かっている。しかしながら、今回の大気暴露試験を行った期間はわずか 5ヶ月間と非常に短期である。そのため、今後も引き続き大気暴露試験を継続し、データを蓄積していく必要がある。

#### 4. まとめ

- 1) ケレンによる表面研磨により、還元性環境下で安定するマグネタイトの露出が確認された。
- 2) 各塗装システムの断面解析により、工法 B ではマグネタイトを保持する環境を保持する一方、工法 E ではゲーサイトを生成するなど、工法ごとに錆安定化機構が異なることが推察された。
- 3) 5ヶ月間の大気暴露試験から、木花及び延岡試験場の両方で、試験体によって点錆とふくれの発生がみられた。

#### 参考文献

- 1) 山下正人, 花木宏修, 野村豊和, 寺谷亨他: 反応性塗料を塗布した発錆炭素鋼に生成するさび層の構造と防食性, 材料と環境, Vol.66, No.1, pp.21-24, 2017.
- 2) 岡田秀弥: 鋼の大気腐食, 材料, Vol.17, No.179, pp.705-709, 1968.