

正 [土] ○坂本 達朗 (鉄道総研)

The Anticorrosion Characteristics of the Coating with the Concentration of Salt in the Rust

Tatsuro SAKAMOTO, Railway Technical Research Institute 2-8-38, Hikarityo, Kokubunji-shi Tokyo

In the maintenance of steel railway bridges, assessment of safety against corrosion is considered as one of the significant factors. In generally, steel railway bridges are painted in order prevent the corrosion. The anticorrosion characteristics of coating is influenced by the surface condition of steel members. Especially, in case the steel surface is rusty and the rust contains salt, its corrosion rate is increased and the anticorrosion characteristics of coating are reduced.

This report describes the result of an examination of the relationship between the coating condition and the concentration of salt in the rust under the coating.

Keywords : Coating, Concentration of salt in a rust, Corrosion,

1. はじめに

鋼構造物の維持管理にあたり、腐食は構造物の健全性を低下させる重大な因子の一つである。そのため、鋼鉄道橋では防食を目的とした塗装が一般的に用いられている。塗膜の耐久性は材料自身の耐久性だけでなく、塗装時の被塗面の素地調整程度に大きく影響する。特に、塗替え時に塩化物イオンを含むさびが残存した状態で塗装した場合、塗膜下で早期に腐食することが知られている。

さび中の塩化物イオン量と腐食程度には相関があることが定性的に知られており、例えば海岸付近および山間で腐食させた鋼板のさび中に含まれる塩化物イオン量は海岸付近の方が多く、腐食の程度も海岸付近で暴露させた方が明らかに著しい¹⁾。ただし、さび中の塩分は素地-さび界面に蓄積することが知られており²⁾、現場で一般的に用いられる塩分測定手法(拭取り法や電導度法による構造物表面の付着塩分測定手法)では蓄積した塩分を測定することが困難なことから、さび中の塩分量と腐食の程度について詳細に評価した例は少ない。

そこで本稿では、塗膜の耐久性と塗膜下のさび中塩分量の関係把握を目的として、腐食性の高い環境下に架設された鋼鉄道橋の廃用部材を用いて、塗膜下でさびを生じた箇所における塗膜変状程度とさび中塩分量の関係について評価した。また、この塗膜劣化状態を模擬した塗装さび鋼板を作製するための条件として、塩水噴霧時間とさび中塩分量の関係について評価したので、これらの評価結果について報告する。

2. 評価方法

2.1 廃用部材の塗膜変状調査

2.1.1 試験に用いた橋りょう部材の諸元

試験に用いた部材は、山陰本線・旧余部橋りょうから切り出した橋脚部であり、西日本旅客鉄道株式会社に提供されたものである。当該橋りょうは1911年3月に架設され、約100年程度使用された(2010年7月に撤去)。Fig.1に使用当時の外観写真を示す。全長は約310mで、22連の上路プレートガーダと11基のトレスセル橋脚部から成り、両端以外の橋脚高さは約40mである。日本海



Fig.1 Appearance of the target bridge

の海岸近傍に架設され、離岸距離は数十m程度である。そのため、調査橋りょうは海水由来の飛来塩分の影響を強く受けることから部材の腐食が著しく、過去に塗替え塗装や部材交換が頻繁に行なわれた。橋脚部の二次部材(斜材、水平材、レーシングバー等)は全て交換されており、最後まで使用された架設当初の部材は主桁および橋脚の主構部のみである³⁾。

2.1.2 試験体

試験体は、塗膜下でのさびが多く発生している箇所として、海岸に最も近接している3号橋脚部の主構部から切り出したものを用いた。Fig.2に、試験体に用いた主構部の概要を示す。試験体を切り出す箇所は、塗膜下での腐食により生じた想定される塗膜膨れが様々な大きさと確認された箇所として、南西方向に位置する3号橋脚部の最も主桁に近い部位とした。

前述の通り主構部は架設当初の部材であり、これまでに十数回の塗替えが行われている。ただし、1980年代に替ケレン-1(素地調整による鋼面の露出面積が70%以上)での全面塗替えが各橋脚にて行なわれたことを確認しており³⁾、廃用された時点では全面塗替え後の塗替え塗膜のみが存在すると考えられる。塗替え塗装履歴によると、3号橋脚主構部は1986年に替ケレン-1による塗装系G-7での全面塗替え、1997年に替ケレン-2または替ケレン-3

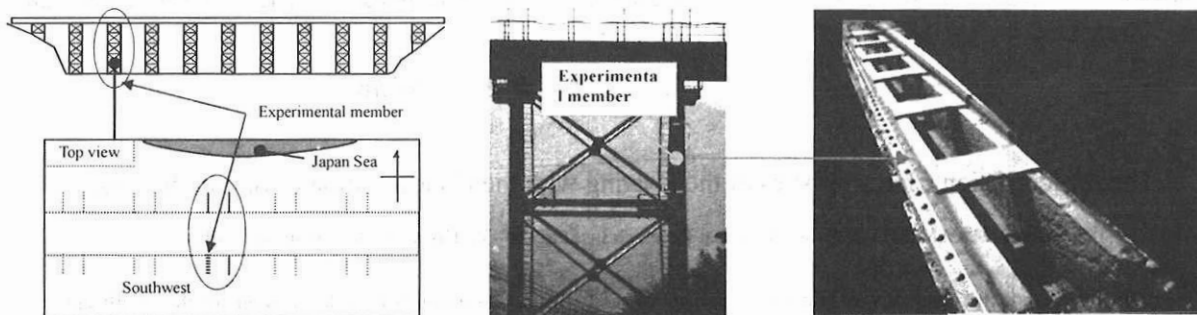


Fig.2 Experimental member configuration

による塗装系 T-7 での全面塗替えが実施されている。なお、塗装系 G-7 は厚膜型変性エポキシ樹脂系塗料を 4 回塗り重ねた仕様で、塗装系 T-7 は厚膜型変性エポキシ樹脂系塗料を 3 回と厚膜型ポリウレタン樹脂塗料を 1 回塗り重ねた仕様である。

2.1.3 評価項目と評価方法

塗膜下のさび性状とさび中の塩分量の関係を評価するため、塗膜膨れの程度が異なる個所を複数選定し、試験体の断面観察によるさびの発生時期の推定と、X 線回折によるさびの組成分析およびイオンクロマトグラフィーによるさび中の塩分量測定を行なった。

評価個所の選定については、塗膜外観を調査した結果塗膜膨れが直径数 mm～数十 mm 程度で発生していたため、塗膜膨れの大きさの順に A～C の三段階に区分し、それぞれに対して 2 個所ずつ選定した。選定した塗膜変状個所の例を Fig.3 に示す。

各個所について、バンドソーを用いて部材が発熱しないように約 15mm×20mm の寸法で試料を切り出した。なお、試料は塩化物イオン量測定用および断面分析用の 2 種類を作製した。

断面分析用の試料は、不飽和ポリエステル樹脂に埋込みした後、試料の塗膜-素地界面が観察できるようにファインカッターで切断した。この試料断面について、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて拡大観察し、塗膜の層数および塗膜厚みなどから塗装履歴を推定した。また、さ

びの上の塗膜層数を測定し、腐食した年代についても推定した。また、さび部における酸素と塩素の元素定性分析を実施した。

次に、X 線回折およびイオンクロマトグラフィーを用いたさび性状およびさび中の塩分量の分析を次の手順により実施した。このとき、塗膜膨れの生じていない塗膜の健全な平坦部分についても同様の分析を実施した。

- 1) 動力工具を用いて測定対象面以外の塗膜を除去した後に、カッターナイフやスパチュラーなどの手工具を用いて測定対象面の塗膜およびさびを採取した。
- 2) 採取したさびの一部を用いて、X 線回折によるさび組成を分析した。
- 3) 採取した塗膜およびさびと、固着さびの残存する試料を純水約 40ml と共にビーカーに投入し、水温 60℃ の超音波洗浄器内で 10 分間攪拌し、それぞれの試料中に含まれる塩化物イオンを抽出した。
- 4) イオンクロマトグラフィーを用いて、抽出液中の塩化物イオン量を測定し、各試料に含まれる塩分量を次の式から算出した。

$$x = \frac{Y \times 10^{-6} \times L}{A}$$

x: 試料中の塩分量 (g_{Cl}/m²)

Y: 測定値 (ppm), L: 抽出液の質量 (g)

A: さびを採取した個所の面積 (m²)

2.2 塩水噴霧したさび鋼板中の塩分濃度評価

腐食環境下における塗装鋼材の防食性を評価する手法の一つに、塗膜下の腐食状態を模擬した試験片を用いた室内促進劣化試験による塗膜の耐久性評価が考えられる。そこで、前節で評価した試験体のさび中に含まれる塩分量と同程度の塩分を含むさび鋼板を作製することを目的として、鋼板に塩水噴霧して腐食させた場合の噴霧時間とさび中塩分量との関係を評価した。

2.2.1 試験片

試験鋼板は SS400 の冷間圧延鋼板 (寸法 150×70×3.2mm) を用いた。塩水噴霧条件は、JIS K5600-7-1 塗料一般試験方法-第 7 部:塗膜の長期耐久性-第 1 節:耐中性塩水噴霧性に準じ、0.05w/w% の NaCl 水溶液を 168～672 時間噴霧した。なお、NaCl 水溶液の濃度を 0.1w/w% 以上とした場合にはこぶさびの発生が顕著となり鋼板表面のさびが不均一になる傾向にあったため、実施しないこととした。噴霧終了後、168 時間蒸留水噴霧してさび鋼板表面に付着する塩分を洗い流し、約 1 ヶ月間室内にて養生した。さらに、蒸留水噴霧で洗いきれない塩分の影響を低減するため、ワイヤーブラシを用いてさび鋼板表面

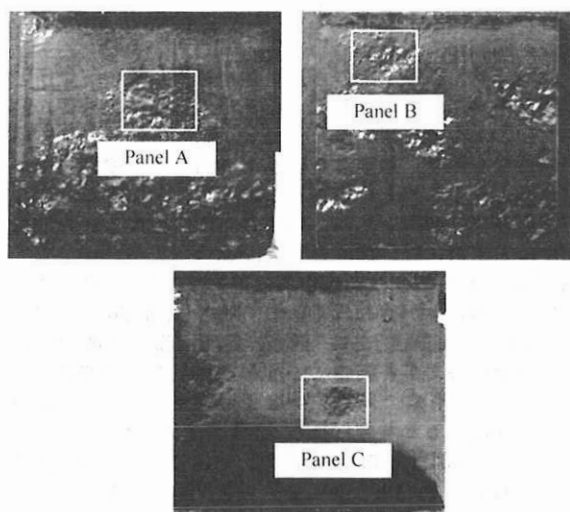


Fig.3 Example of panel A~C

の浮きさびを除去したものを試験片とした。

2.2.2 試験方法

作製したさび鋼板に含まれる塩化物イオンの大部分は固着するさびと鋼素地の界面に濃縮していると考えられるため、さび鋼板を電解液に浸し、電気化学的手法により塩化物イオンを抽出する手法を用いた¹⁾。具体的には、次の方法によりさび鋼板に含まれる塩化物イオン量を測定した。

- 1) 0.1mol/l の硝酸カリウム (KNO_3) 水溶液にさび鋼板を浸漬し、白金電極を正極、さび鋼板を負極として定電流電源による 1A の電流を 1 時間印加した。これにより、さび鋼板中の塩化物イオンを溶液中に溶出させた。
- 2) JIS K0101 工業用水試験方法 3.2.1 チオシアン酸水銀 (II) に規定される吸光度法に準拠して、分取した溶液中の塩化物イオン量を測定した。

3. 評価結果と考察

3.1 廃用部材の塗膜変状程度と塗膜下のさび性状評価

断面観察の結果、塗膜とさびの分布はいずれの個所でも同様の傾向が確認された。代表例として Panel A の塗膜断面の拡大写真を Fig.5 に示す。

観察された塗膜の層数は 8 層であり、主構部に適用された塗装系 G-7、T-7 は 4 層から成ることを考慮すると、調査部位はいずれも過去 2 回分 (1986 年、1997 年) の塗替え塗膜が残存していることが確認された。また、塗膜膨れ個所ではこれらの塗替え塗膜より下で腐食を生じていることが分かった。

なお、塗装系 G-7、T-7 は長期耐久性を期待できる塗装系のため、これまでに腐食を生じていない個所から 20 年程度で腐食進行することは考えにくい。したがって、本稿で調査した塗膜膨れ個所は、1986 年の塗替え時に素地調整した個所のうち、十分にさびを除去できなかった部分であると考えられる。また、1986 年に塗装した塗膜が残存しており 1997 年の塗替え時には素地調整されなかったと判断できることを考慮すると、1997 年以降 (1986 年の塗装から 11 年～25 年後) に顕著な腐食膨れを生じたと推定される。

Fig.11 に、試料断面の反射電子像および元素定性分析結果の一例を示す。各元素の分布は白色に近いほど高濃

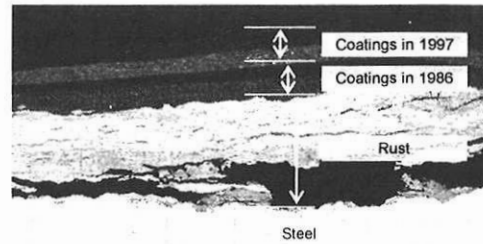


Fig.5 SEM photograph of panel A

度に分布していることを示しており、いずれの試料においても基材-さびの界面に塩化物イオンが多く存在していることが確認された。

Table 1 に、各試料から採取したさびの X 線回折結果を示す。これより、塗膜膨れの程度にかかわらず、さびの組成はマグネタイト (Fe_3O_4)、ゲーサイト ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) およびレピクロサイト ($\gamma\text{-FeO(OH)}$) を主成分としていることが分かった。一般鋼材を屋外暴露して腐食させた場合、経年によってマグネタイトおよびゲーサイトの増加とレピクロサイトの減少によるさび性状の変化が起きる^{4),5)}。Table 1 の分析結果から、いずれの試料においても、マグネタイト、ゲーサイト、レピクロサイトの相対強度がほぼ同一であることを考慮すると、本試験で選定した個所はほぼ同一の年代で腐食を生じたと考えられる。なお、ルチル (TiO_2)、タルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、バライト (BaSO_4) は、塗料中の着色顔料や粘度調整剤などの各種顔料に用いられる成分であることから、採取したさび中に塗膜片が混入し、回折結果に反映されたと考えられる。

Table.2 に、各試料のイオンクロマトグラフィー結果として、採取したさびおよび固着さびに含まれる塩化物イオン量と、それらを総合した全てのさび中に含まれる塩分量 (塩化ナトリウム換算) の測定結果を示す。これより、さび中の塩化物イオン量は固着さびの方が大きくなる傾向となり、Fig.6 に示す元素定性分析結果と概ね一致することが確認された。また、塗膜の健全な部位で同様の塩分測定を実施したところ、塩化物イオンは約 0.1gNaCl/m^2 であり、ほとんど塩分が存在しない一方で、

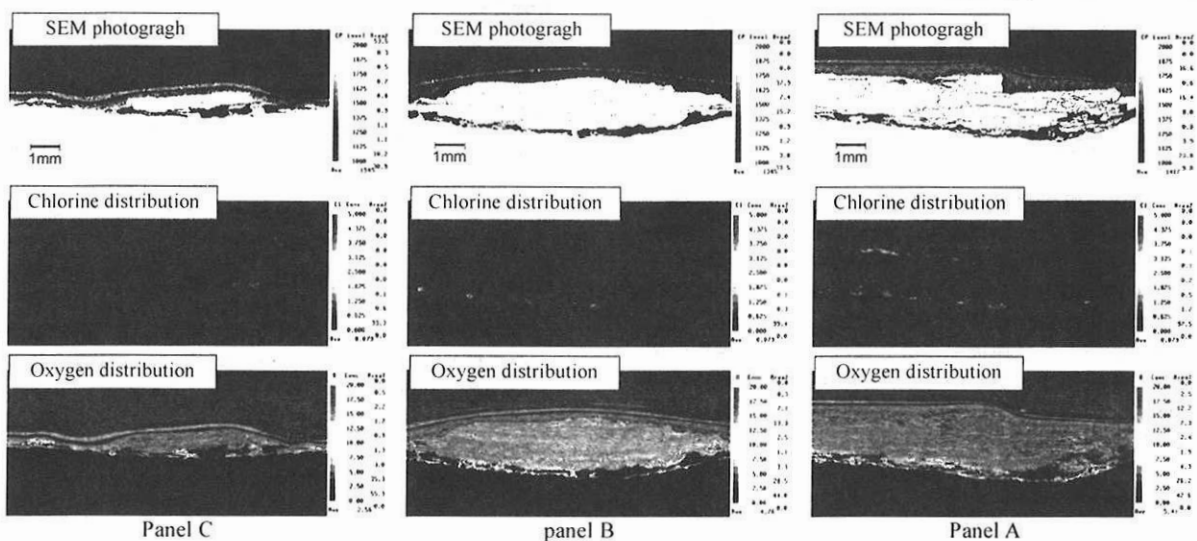


Fig.6 Result of quantitative elemental analyses of panel A~C

塗膜膨れを生じた個所ではさび中に約 0.5gNaCl/m^2 以上の塩分が含まれており、塗膜膨れの程度が大きくなるに伴ってさび中の塩化物イオン量は増加する傾向にあることも確認された。

Table 1 X-ray diffraction result of panel A~C

組成	Panel					
	A	A	B	B	C	C
Fe_3O_4	+++	+++	++	+++	+++	+++
$\alpha\text{-FeO(OH)}$	+++	++	++	++	++	++
$\gamma\text{-FeO(OH)}$	+	+	+	+	-	+
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	++	++	-	-	-
TiO_2	-	+	++	-	+	-
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-	+	++	-	-	-
BaSO_4	-	+	+	-	-	-

備考：The symbols in the list indicate the abundance ratio of each substance (++++the highest, ---the lowest).

Table 2 Result of ion chromatography analyses of panel A~C

Panel	Chloride ion in rust (gCl/m^2)		Sodium chloride in rust (gNaCl/m^2)
	Sampling rust	Fixed rust	
A	1.55	1.08	4.33
A	0.75	0.94	2.78
B	0.49	0.36	1.41
B	0.18	0.48	1.10
C	0.20	0.36	0.92
C	0.19	0.14	0.54

ここで、各試料のさび中に含まれる塩分量について考察する。過去に実施された耐候性鋼材のさび中塩分測定結果によると、日本海の海岸に1年間暴露した鋼板におけるさび中の塩分量は約 3gNaCl/m^2 であり、海岸から数km離れた橋りょう（架設から9年経過）のさび中の塩分量は 1.1gNaCl/m^2 、海岸から12km離れた橋りょう（架設から11年経過）のさび中の塩分量は 0.5gNaCl/m^2 だった^{1),6)}。この調査結果を考慮すると、Panel Aには海岸に1年間暴露した鋼板に匹敵する塩分をさび中に含んでおり、Panel Cには日本海から12km離れた耐候性鋼製橋りょうと同程度の塩分をさび中に含んでいる可能性があることが分かった。

なお、程度の異なる塗膜膨れが点在する理由については、健全な複合塗膜が塩化物イオンをほとんど透過しないことを考慮すると⁷⁾、塗替え時の素地調整におけるさびの残存割合が影響すると考えられる。すなわち、さびの残存量が多く、塩化物イオン量が多く含まれる個所ほど大きな塗膜膨れを生じた可能性がある。

3.2 塩水噴霧で作製したさび鋼板中の塩分濃度評価

塩水噴霧時間とさび鋼板中の塩化物イオン量の関係を評価するため、分析結果から算出したさび鋼板 1m^2 あたりの塩分量（塩化ナトリウム換算）を縦軸、塩水噴霧時間を横軸とした場合のグラフをFig.7に示す。これより、塩水噴霧時間とさび鋼板中の塩分量はおおよそ線形の関係性を有していることがわかった。700時間の噴霧によってPanel Aと同程度である約 4gNaCl/m^2 の塩分を含むさび鋼板を作製できることが確認された。

4. まとめ

塗膜の耐久性と塗膜下のさび中塩分量の関係把握を目的として、腐食性の高い環境下に架設された鋼鉄道橋の廃用部材を用いて、塗膜下でさびを生じた個所における塗膜変状程度とさび中塩分量の関係について評価した。

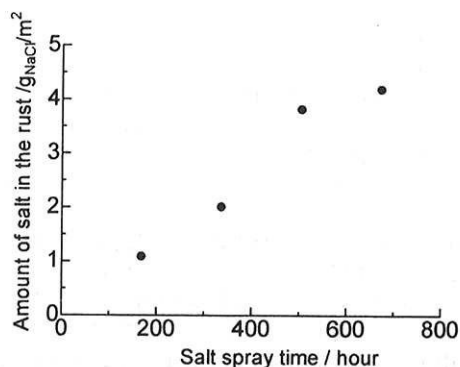


Fig.7 Relationship between the concentration of salt in the rust and the salt spray time

また、この塗膜劣化状態を模擬した塗装さび鋼板を作製するための条件として、塩水噴霧時間とさび中塩分量の関係について評価した。その結果、次の知見が得られた。

- 1) 調査対象の主構部には過去2回分（1986年、1997年）の塗替え塗膜が残存しており、1986年の塗装から11年～25年後に顕著な腐食による塗膜膨れを生じさせたことが推定された。
- 2) 塗膜膨れ個所から採取したさびのX線回折結果から、いずれの変状個所においてもほぼ同一の年代から腐食を生じたと考えられた。
- 3) 塗膜膨れ個所のさび中には $0.5\sim 4.3\text{gNaCl/m}^2$ の塩分が含まれており、塗膜膨れが大きくなるに伴い塩分量も概ね増加することが分かった。また、その最大値は海岸近傍に1年間暴露された鋼板のさび中に含まれる塩分量に匹敵することが確認された。
- 4) 塩水噴霧により作製したさび鋼板に含まれる塩分量は噴霧時間と線形の関係にあること、塩水濃度を0.05w/w%とした場合、約700時間の噴霧によって約 4gNaCl/m^2 の塩分を含むさび鋼板を作製できることが確認された。

今後は、作製したさび鋼板を用いた塗装試験片を作製し、室内促進劣化試験や屋外暴露試験により塗膜の耐久性を評価する予定である。

参考文献

- 1) 田中誠：塗装さび鋼板のさび構造と塗膜耐久性、防錆管理、Vol.34, No.11, 1990.11.
- 2) 神野嘉希、他：橋りょう部位別腐食状況把握のための暴露試験結果、防錆管理、Vol.40, No.5, 1996.
- 3) 足立誠、中岡敬典：余部橋りょうの保守と支保部修繕、日本鉄道施設協会誌、Vol.29, No.1, 1991.1.
- 4) 田中誠、他：さび面用塗料の耐久性、鉄道総研報告、Vol.5, No.5, 1991.5.
- 5) 三澤俊平：鉄鋼腐食科学の温故知新、材料と環境、Vol.50, 2001.
- 6) 江成孝文、田中誠、町田洋人、遠藤三郎：耐候性鋼材を使用した無塗装桁の補修塗装、第22回鉄構塗装技術討論会、1999.
- 7) 江成孝文、田中誠、遠藤三郎、坂本達朗：海岸橋梁試験施工塗膜の30年間追跡調査結果、第30回鉄構塗装技術討論会、2007.