

塩分付着による塗膜はく離と付着塩分の分析

(社) 日本鋼橋塗装専門会

技術部

1 はじめに

鋼桁の塗装は、工場で下塗塗装が行われて、現場塗装で上塗り塗装が行われるのが一般的な塗装仕様である。

工場塗装された鋼桁は保管・運搬を経て現場に架設され、現場塗装が行われる。

この間、海上輸送や海岸での保管が行われていると、工場塗装の塗膜の上に海塩が付着して、その上に塗装した現場塗装の塗膜との間で層間はく離を生ずることがある。

層間はく離のあった桁の付着物を分析して、今回のはく離が塩分によるものであることを明らかにした。また、長期にわたって付着した海塩の塩分組成は海水の塩分組成と異なっていることが報告されているので、付着塩分の組成を詳細に分析してその実態を明らかにした。

2 塗膜はく離の状態

今回、層間はく離があって調査した鋼桁の塗装仕様は次のようである。

工場塗装 厚膜形無機ジンクリッチペイント

エポキシ樹脂塗料下塗

エポキシ樹脂 MIO 塗料

現場塗装 エポキシ樹脂塗料中塗

ポリウレタン樹脂塗料上塗

はく離は工場塗装と現場塗装の層間で生じていて、桁の下向き面に多く発生している。はく離は、現場塗装後5年程度で発生した模様である。

はく離には至っていないものの、現場塗装の塗膜が大きく浮上がっている箇所があり、はく離はこのような経過を経て生じたものと考えられる。

調査した時点では、現場塗装後約12年程度経過している。

3 付着物の分析

3.1 分析方法

塗膜上の付着物と塗膜層間の付着物について、表1のような分析を行った。

表1 分析方法

分 析 方 法	試料の採取箇所	
	塗膜上	塗膜層間
塩素検知管 水可溶成分の塩素イオン濃度を測定した。	○	○
イオンクロマトグラフィー 水可溶成分の隠イオンの定量分析を行った。	○	○
原子吸光分析 水可溶成分の陽イオンの定量分析を行った。	—	○
phの測定 水可溶成分のphを測定した。	○	—
EDX面分析 元素の定性分析を行った。	—	○
走査形電子顕微鏡の画像とEDX面分析の対比 付着物の分子形を推定した。	—	○

3. 2 上塗り塗膜上の付着物の分析

1) 分析方法

上塗り塗膜上の付着物を採取して分析した。

付着物の採取箇所は次の17箇所である。

	桁の内側	桁の外側
箱桁腹板（垂直面）	4箇所	2箇所
箱桁下面	2箇所	2箇所
鋼床版下面	4箇所	3箇所

分析方法は次の4種類である。

- (1) 懸濁物の量（重量）
- (2) 塩素検知管による、水溶液中の塩素イオンの定量分析
- (3) イオンクロマトグラフィー法による、水溶液中の隠イオンの定量分析
分析したイオン種は、塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオンの3種類とした。
- (4) phの測定

2) 分析結果

分析結果を表2. 3. 4. 5に示す。

懸濁物の量は、桁の内側では、下面が46.0 mg/m²から123.2 mg/m²（平均で71.3 mg/m²）であり、垂直面は219.6 mg/m²から747.2 mg/m²（平均で529 mg/m²）とそれより大きい値を示した。

桁の外側の懸濁物の量は、下面が平均で94.6 mg/m²と内側の値とほぼ同じなのに対して、垂直面は平均で125 mg/m²と内側の値より少なくなっていて、風雨による洗浄効果があったものと考えられる。

塩素イオン検知管による分析では、塩素イオン量は検出限界（10ppm、10 mg/m²・NaCl）以下であった。イオンクロマトグラフィー分析では、塩素イオンは塩化ナトリウム換算で10 mg/m²を越える箇所はなく、水洗を必要とする100 mg/m²を下回り、現場には飛来塩分の影響はなかったと考えられる。

硫酸イオンの量は、桁の内側では、下面より垂直面に多いのに対して、桁の外側では垂直面の量が低くなっていて、硫酸イオンについても、懸濁物の場合と同様に、風雨による洗浄作用が働いていることが予想される。

硝酸イオンの付着量は少なかった。

表2 塗膜上の懸濁物の分析結果

	桁の内側 (平均値) mg/m ²		桁の外側 (平均値) mg/m ²	
桁の垂直面	747.2 219.6 676.4 475.6	(529.0)	127.2 122.8	(185.7)
桁の下面	78.4 51.6	(71.3)	110.8 58.4	(95.4)
鋼床版の下面	123.2 110.0 46.0 60.4		142.4 110.4 50.8	

表3 塗膜上の塩素イオンの分析結果

	桁の内側 (平均値) mg/m ²		桁の外側 (平均値) mg/m ²	
桁の垂直面	7.4 7.9 3.3 6.6	(6.3)	2.4 5.1	(3.8)
桁の下面	3.7 0	(71.3)	2.8 9.2	(5.7)
鋼床版の下面	5.5 8.1 7.0 6.5		7.4 6.4 2.9	

表4 塗膜上の硫酸イオンの分析結果

	桁の内側 (平均値) mg/m ²	桁の外側 (平均値) mg/m ²
桁の垂直面	255 65 236 129 (234.3)	106 66 (94.5)
桁の下面	145 118	61 128
鋼床版の下面	75 122 102 157 (119.8)	171 85 55 (97.5)

表5 塗膜上の硝酸イオンの分析結果

	桁の内側 (平均値) mg/m ²	桁の外側 (平均値) mg/m ²
桁の垂直面	34 25 25 13 (24.3)	4 12 (8)
桁の下面	4 3	17 79
鋼床版の下面	7 15 20 20 (11.5)	7 27 8 (27.6)

3. 3 塗膜層間の分析

1) 分析方法

塗膜層間の付着物を採取して分析した。付着物は、付着性を失って浮上がっている塗膜をはく離して、はく離塗膜（現場塗装のエポキシ樹脂塗料中塗）の裏面と残った塗膜（工場塗装のエポキシ樹脂 MIO 塗料）の上面から採取した。

付着物の採取箇所は、垂直面から 1 箇所、下面から 5 箇所の合計 6 箇所である。

分析方法は次の 4 種類とした。

- (1) EDX 面分析による元素の定性分析
- (2) イオンクロマトグラフィーによる水可溶成分の隠イオンの定量分析
- (3) 原子吸光分析による水可溶成分の陽イオンの定量分析
- (4) 走査形電子顕微鏡の画像と EDX 面分析の対比による付着物の分子形の推定

2) 分析結果

元素の種類定性分析

はく離したエポキシ樹脂塗料塗膜面について EDX 元素分析を行った。

分析値は、付着物と中塗り塗膜表面を合わせたものが得られる。

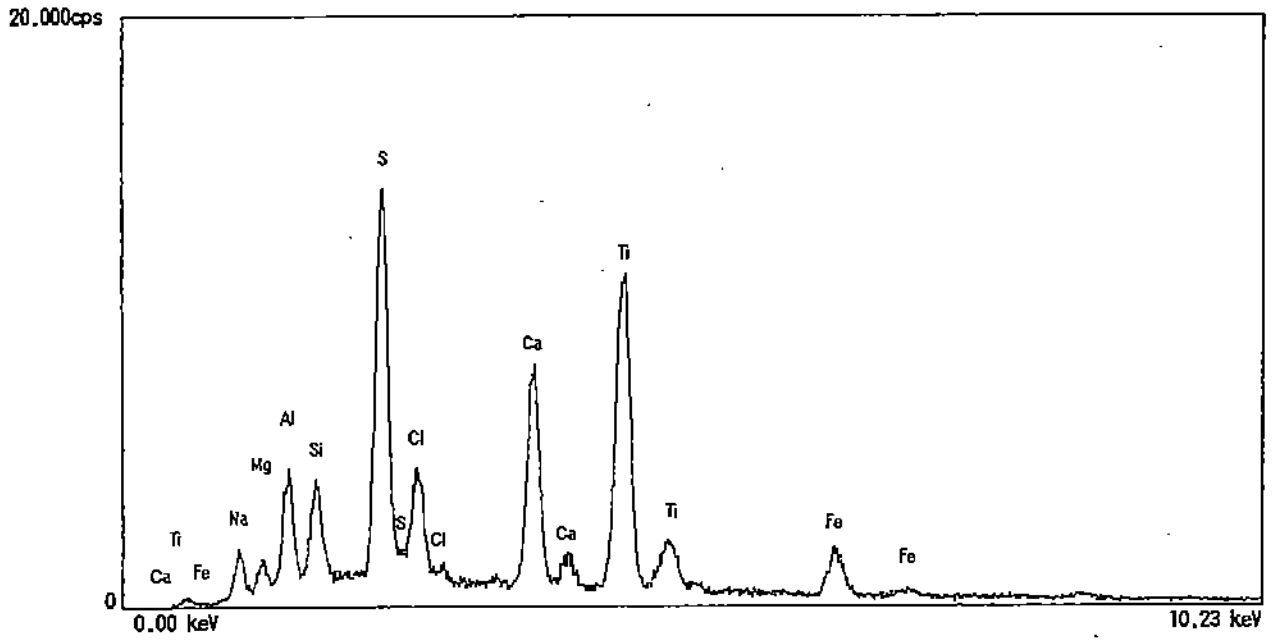
分析チャートを図 1 に、分析結果を表 6 に示す。

表 6 はく離塗膜の層間から検出された元素

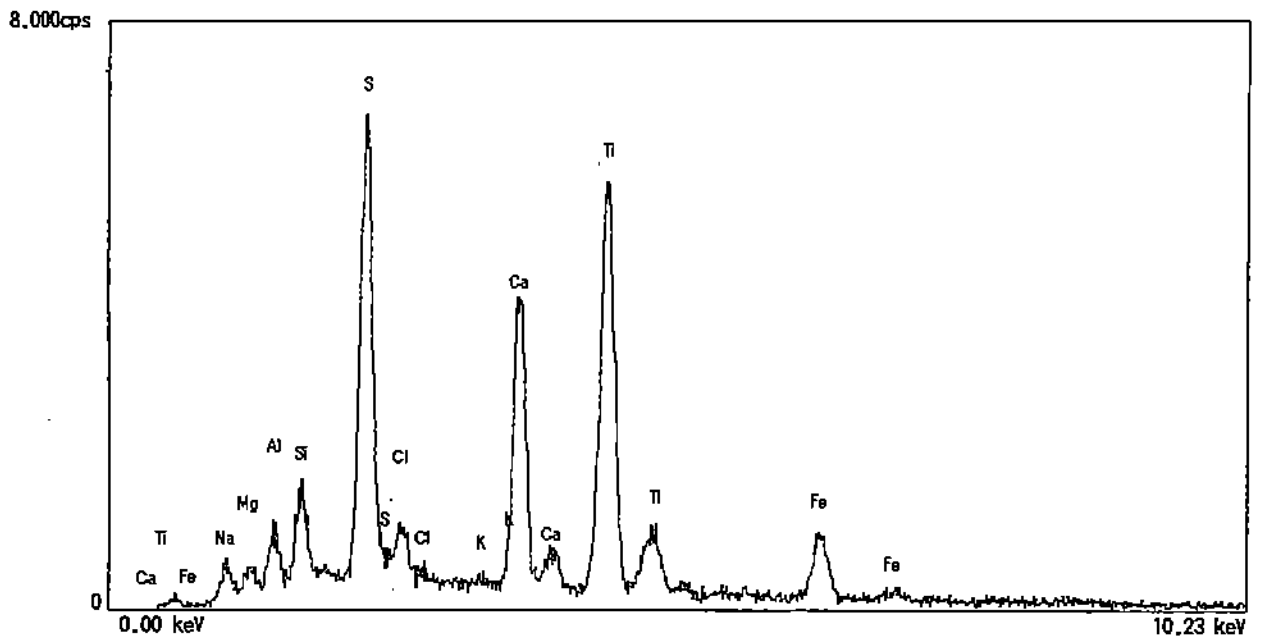
ナトリウム (Na)	鉄 (Fe)	いおう (S)
マグネシウム (Mg)	チタン (Ti)	塩素 (Cl)
アルミニウム (Al)	カルシウム (Ca)	
カリウム (K)	けい素 (Sr)	

図1. はく離塗膜のEDX元素分析結果

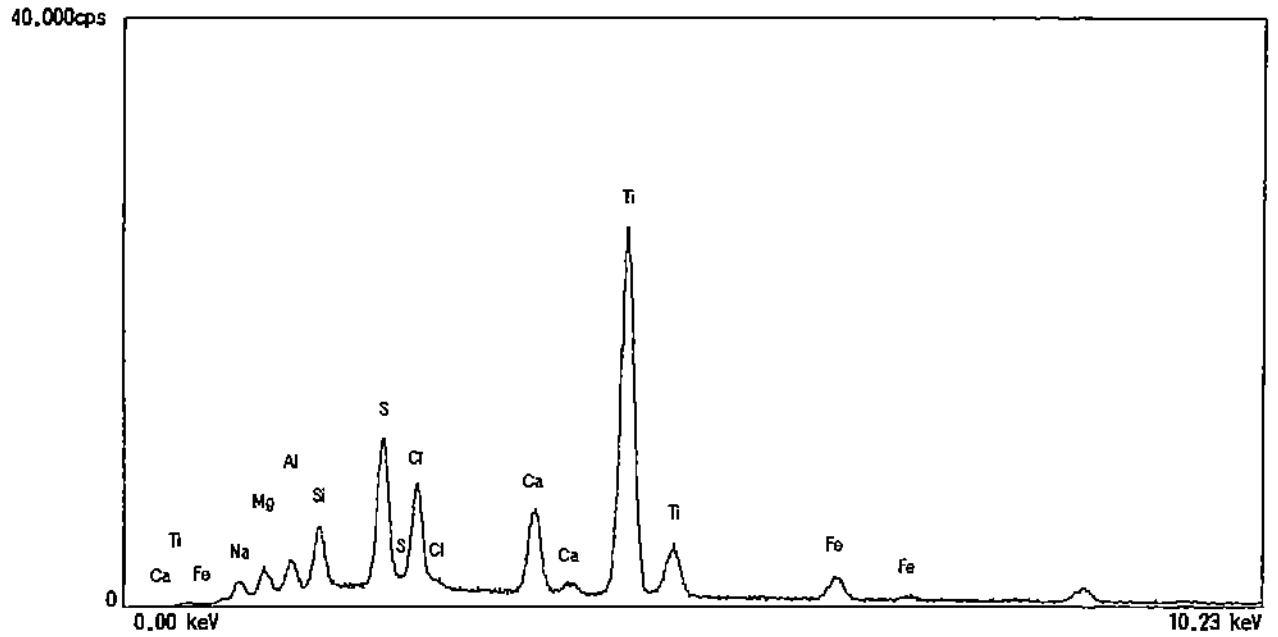
A 地区 はく離面 150倍



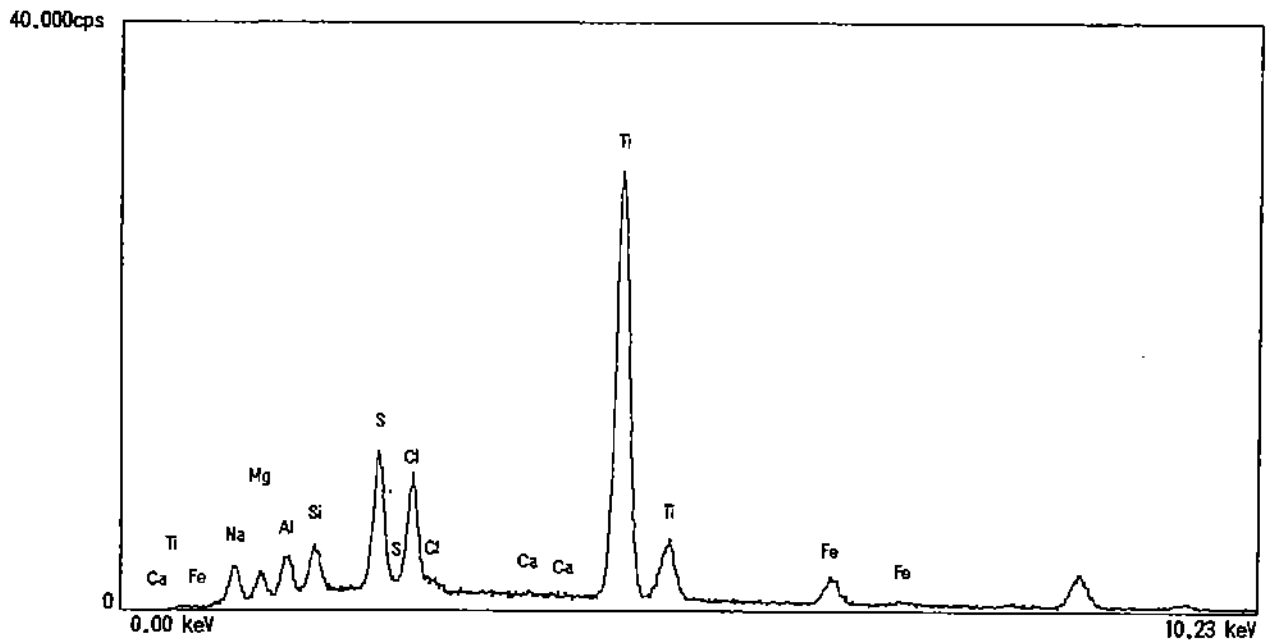
A 地区 はく離面 600倍



B 地区 はく離面 800倍



B 地区 はく離面 3000倍



検出された元素を、付着物からの成分と塗膜からの成分及び水可溶性成分と水難溶性成分に分類すると、表7のようになると思われる。

表7 元素の分類

	付着物からの成分	塗膜からの成分
水可溶性 の成分	Na Mg K Ca Cl S (SO _x として)	Mg、Al (タルク等) Si (けい石粉等)
水不溶性 の成分	Ca Al Si	Ti (酸化チタン) Fe (酸化鉄)
付着の原因	海塩、車両排気物、 塵埃などと考えら れる	塗膜の顔料成分と考えられる。

主要な元素の定量分析

はく離界面の水可溶性付着物の定量分析を、陽イオンについては原子吸光法により、陰イオンについてはイオンクロマトグラフィー法により行った。

分析結果を表8に示す。

表8 塗膜層間の水可溶物

採取箇所	陽イオン (mg/m ²)			陰イオン (mg/m ²)			NaCl 換算 (mg/m ²)
	Na	Mg	Ca	Cl	NO ₃	SO ₄	
桁の垂直面	190	18	76	109	103	361	179
桁の下面-1	112	142	170	98	100	953	161
桁の下面-2	428	40	760	277	338	2064	456
桁の下面-3	106	119	132	127	58	1405	209
桁の下面-4	122	70	146	41	207	791	67
桁の下面-5	72	34	128	33	116	473	54
平均値	172	71	253	114	154	1008	188

結果の概要は次のようである。

(1) はく離層間には、100 mg/m²を越える塩分 (NaCl) が認められた。

塗膜外面の塩分付着量は 10 mg/m²以下であることから、この塩分は現場塗装前に、輸送あるいは保管の過程で付着したものと考えられる。

(2) 付着物の塩類組成を海水の塩類組成と対比すると、表9のように大幅に変化していて、NaCl に比べて、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、硝酸イオン (NO₃)、硫酸イオン (SO₄) の量が多くなっている。

これは海水中の塩類のうち、溶解性の高い NaCl や MgCl₂ が洗い流されて、溶解性の低い塩類が濃縮されて蓄積された結果と考えられる。

したがって、塗膜層間の塩類は付着後ある程度の期間暴露されていて、運搬と保管の過程で付着したことが予想される。

表9 海水と付着物の組成の比較 (NaCl を 100 とした組成比率)

海水の組成比率		付着物の組成比率	
NaCl	100	NaCl	100
MgCl ₂	21.2	Na	91
Na ₂ SO ₄	16.7	Mg	38
CaCl ₂	4.7	Ca	135
KCl	2.8	Cl	61
NaHCO ₃	0.8	NO ₃	82
KBr	0.4	SO ₄	536
H ₂ BO ₃	0.1		
SrCl ₂	0.1		
NaF	0.01		

付着物の分子形と付着状態を推定するために、はく離したポリウレタン樹脂表面の付着物の付着状態とその分子形の推定

塩類の種類を同定するために、はく離したエポキシ樹脂中塗塗料のはく離面について分析した。

分析は2箇所から採取した試料について行った。

走査形電子顕微鏡の画像とEDX面分析とを画像色彩対比して元素の付着状態を調べた。

A地区の試料については、150倍、600倍、1500倍、5000倍の画像で対比した。

B地区の試料については、400倍、600倍、800倍、1000倍、3000倍の画像で対比した。

画像色彩対比した状態を、図2に示す。

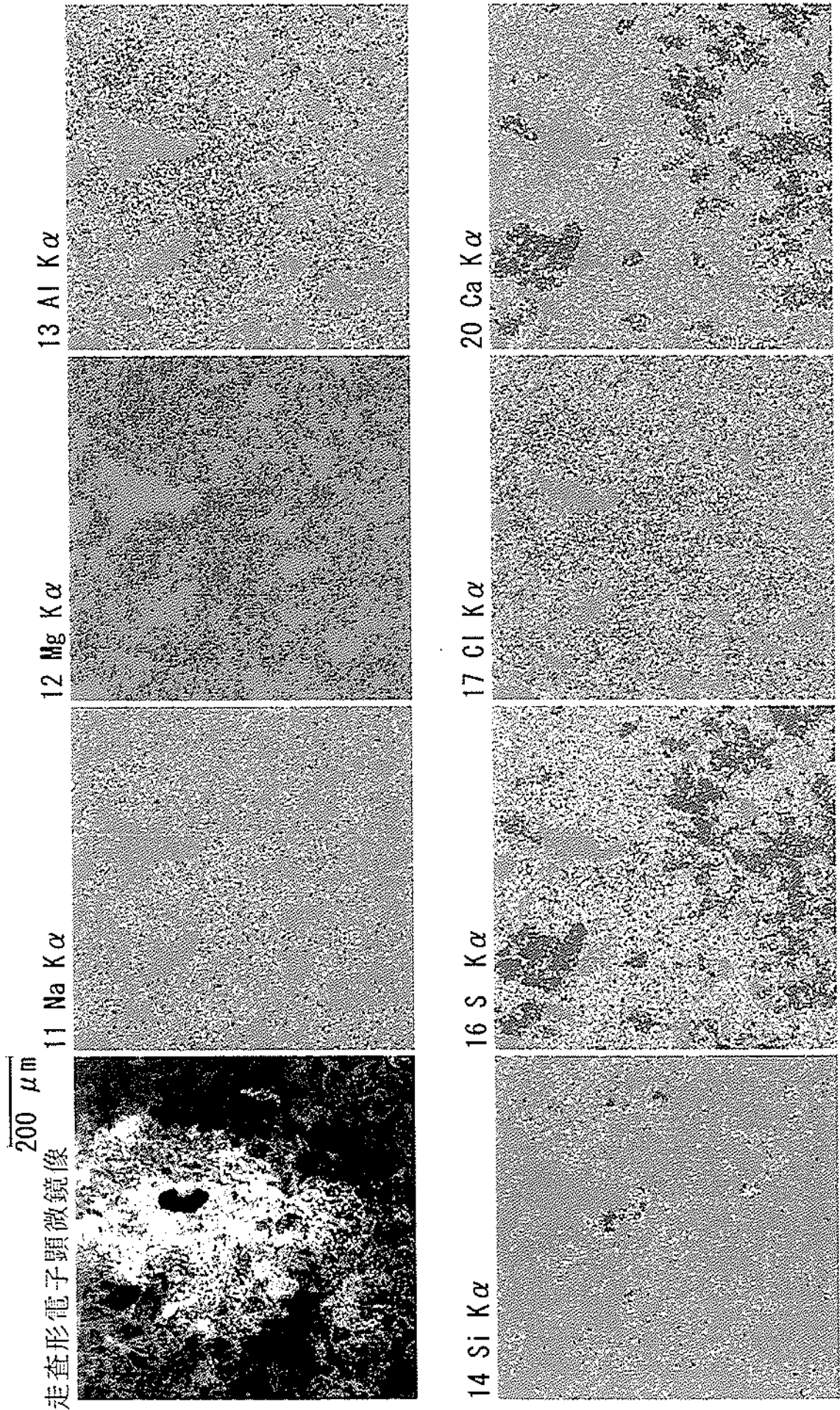
画像は、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、けい素 (Si)、硫黄 (S)、塩素 (Cl)、カルシウム (Ca) の位置を赤色で示した。

A地区の試料について、600倍と5000倍の画像で、陽イオンを赤色、陰イオンを緑色で表し、両者が重なった箇所を黄色で現れるように画像処理を行った。画像処理の結果を図3に示す。して存在する

画像処理により、塩類の分子を推定した。推定結果は次のようである。

- (1) 塩類としては、カルシウムと硫黄、ナトリウム及びマグネシウム及びアルミニウムと塩素、マグネシウムとアルミニウムとけい素の組合せが存在した。
- (2) 塗膜には、酸化チタンの上に硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、アルミニウムとけい素の化合物が存在していた。
- (3) 硫酸カルシウムは海水中にはほとんど存在しないが、画像では明らかに存在していることから、付着後に塗膜表面で反応して生じたものと考えられる。

図2. 走査形電子顕微鏡の画像とEDX面分析との対比状態
 A地区 はく離面 150倍



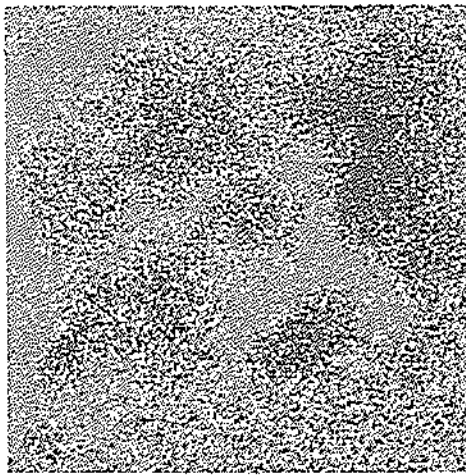
A 地区 はく離面 5000倍

6.0 μm

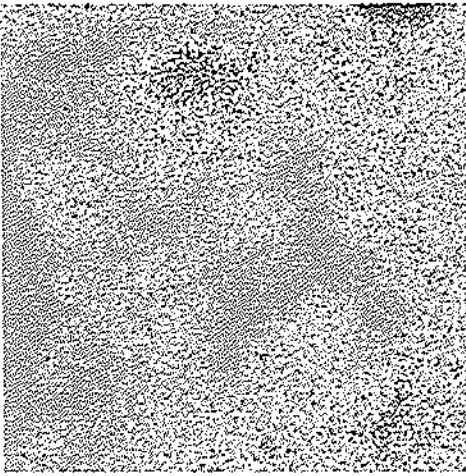
走査電子顕微鏡像



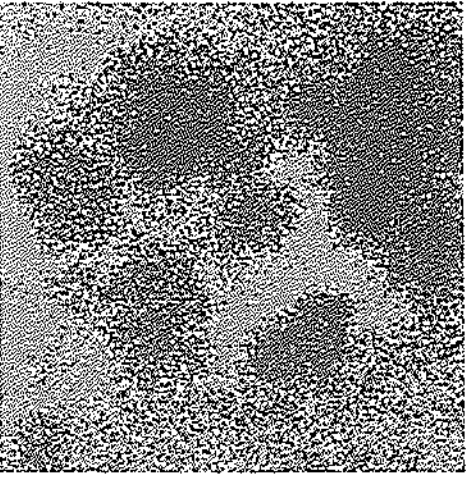
11 Na K α



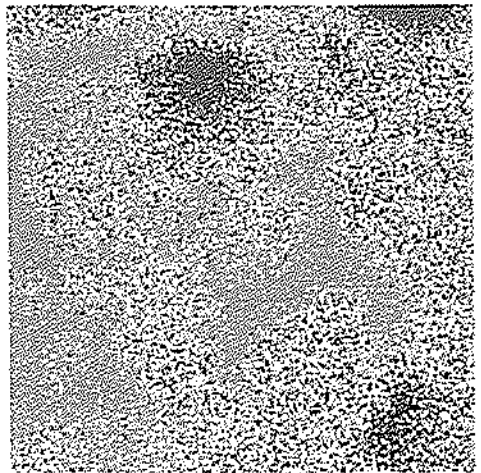
12 Mg K α



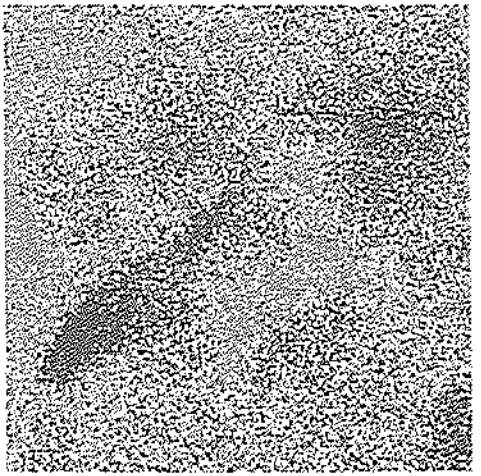
13 Al K α



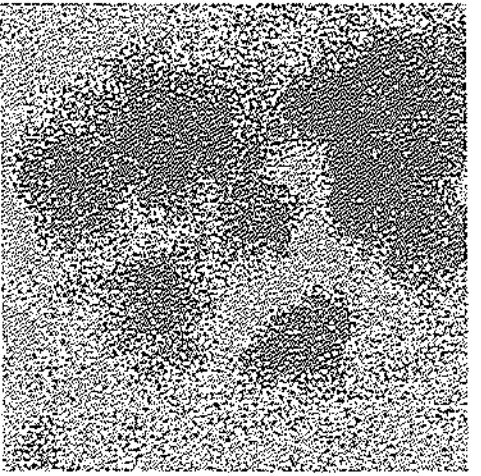
14 Si K α



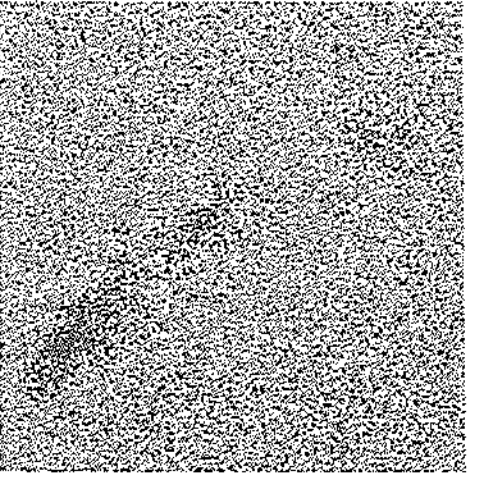
16 S K α



17 Cl K α

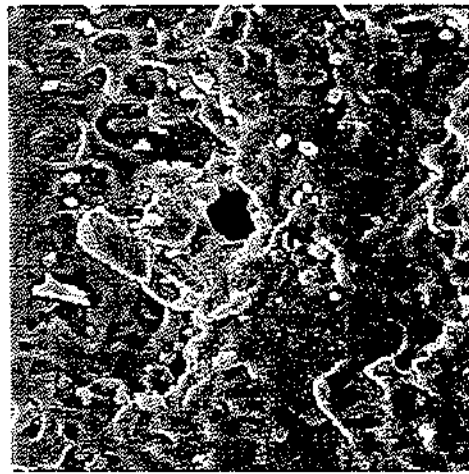


20 Ca K α

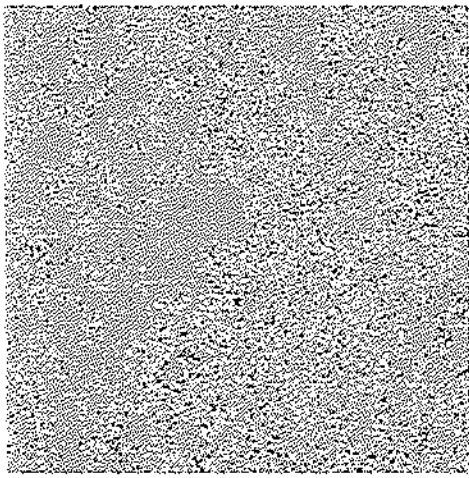


B 地区 はく離面 400倍

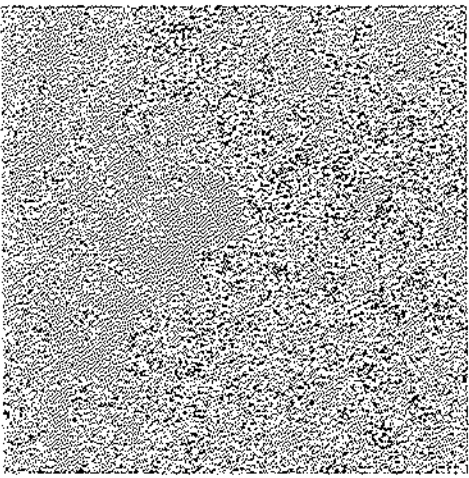
走査形電子顕微鏡像



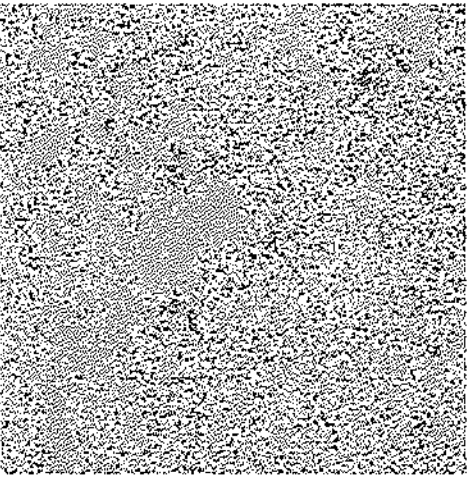
11 Na K α



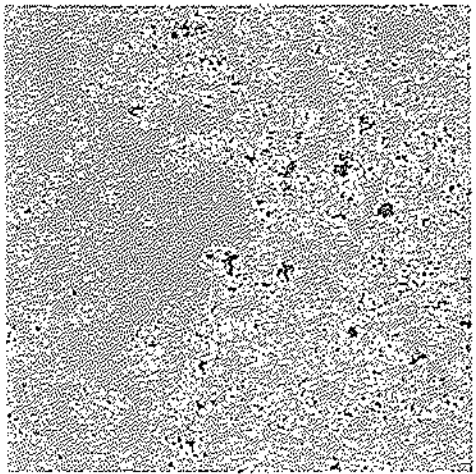
12 Mg K α



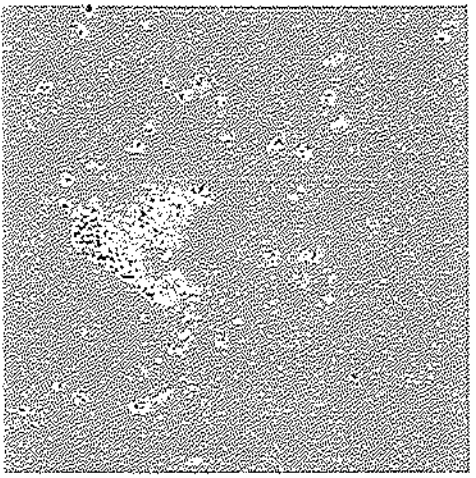
13 Al K α



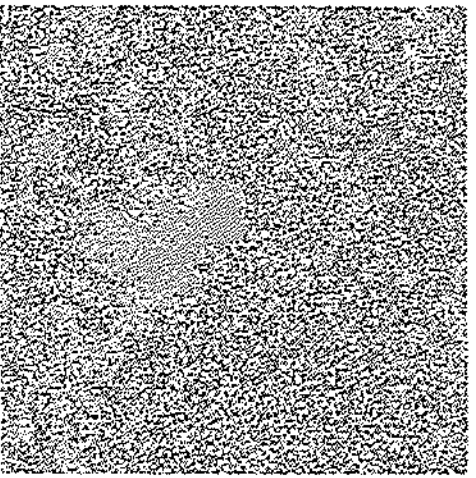
14 Si K α



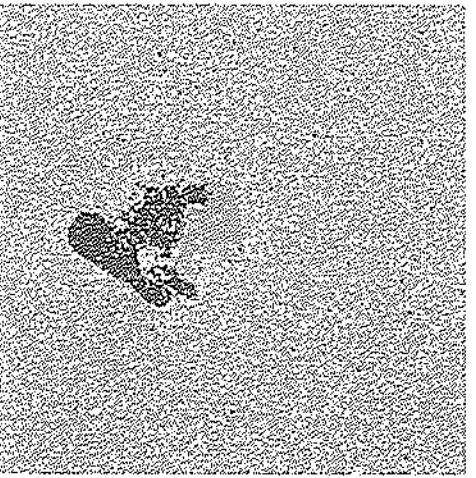
16 S K α



17 Cl K α



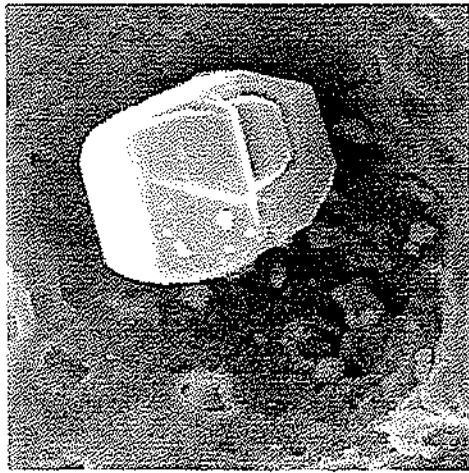
20 Ca K α



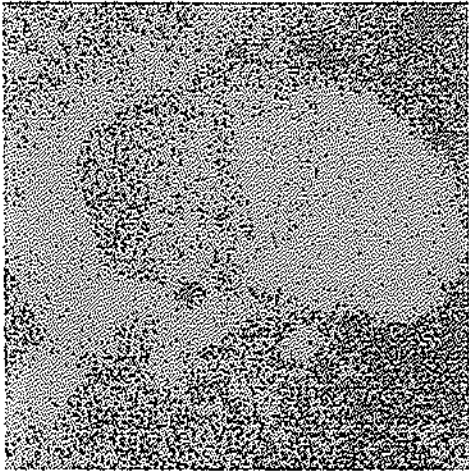
B 地区 はく離面 800倍

40 μm

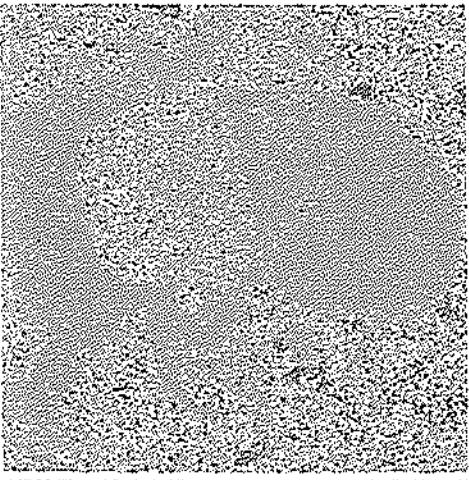
走査形電子顕微鏡像



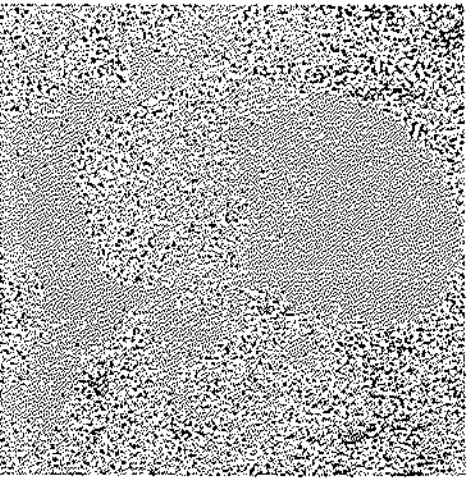
11 Na K α



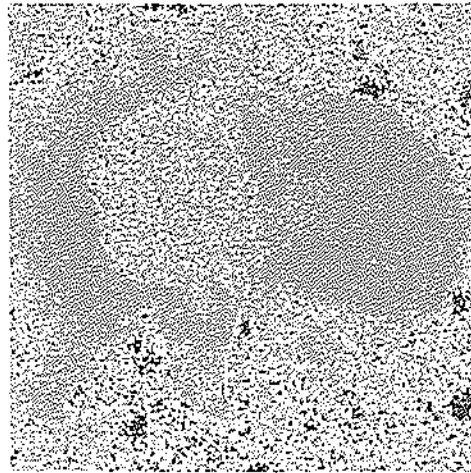
12 Mg K α



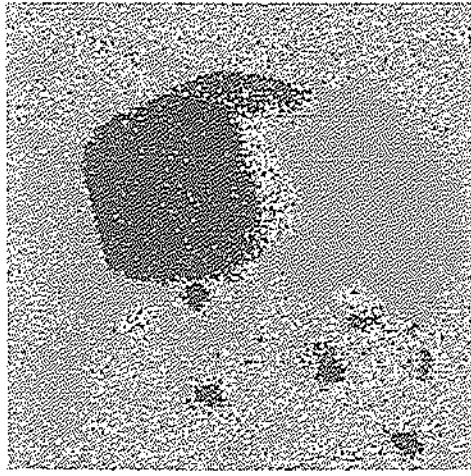
13 Al K α



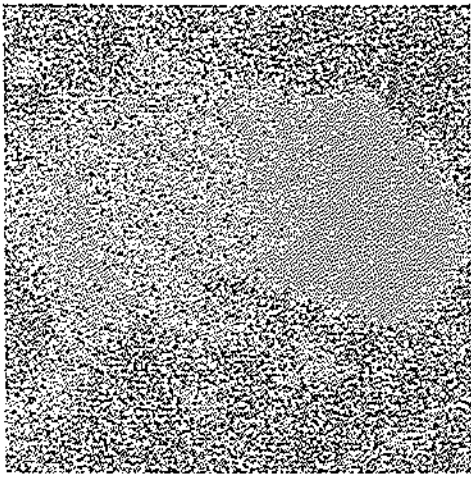
14 Si K α



16 S K α



17 Cl K α



20 Ca K α

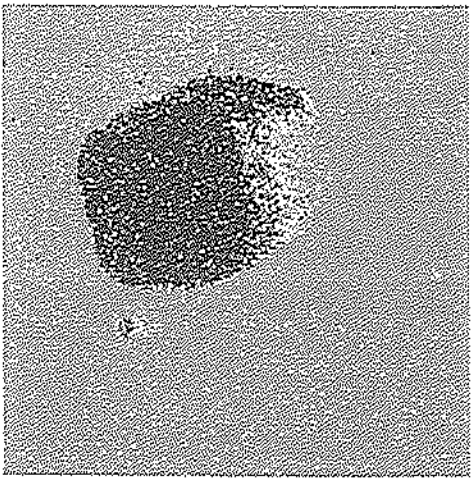
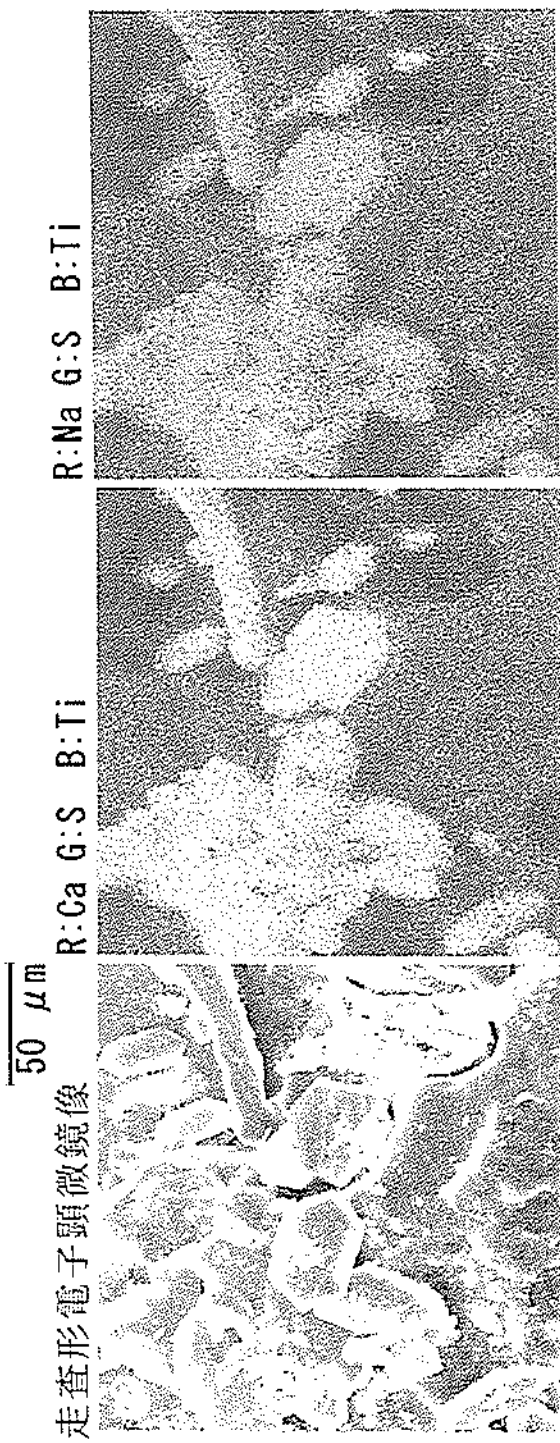


図3. 走査形電子顕微鏡の画像とEDX面分析の画像色彩処理
 A地区 はく離面 600倍



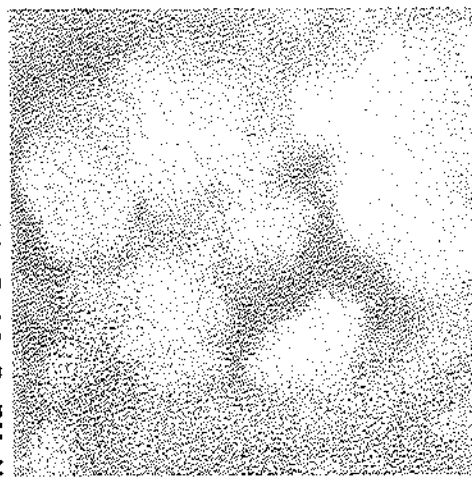
A 地区 はく離面 5000倍

6.0 μm

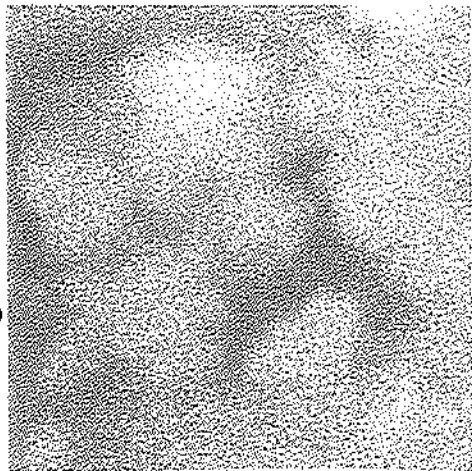
走査形電子顕微鏡像



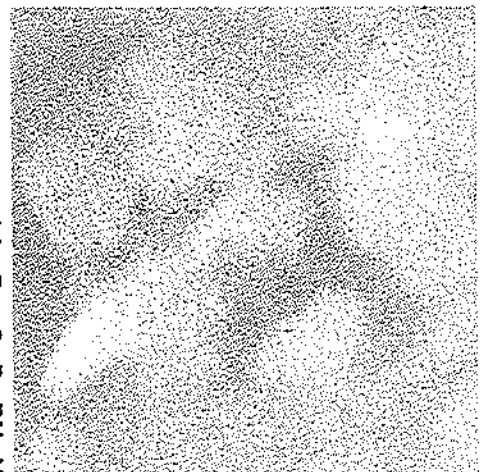
R:Na G:Cl B:Ti



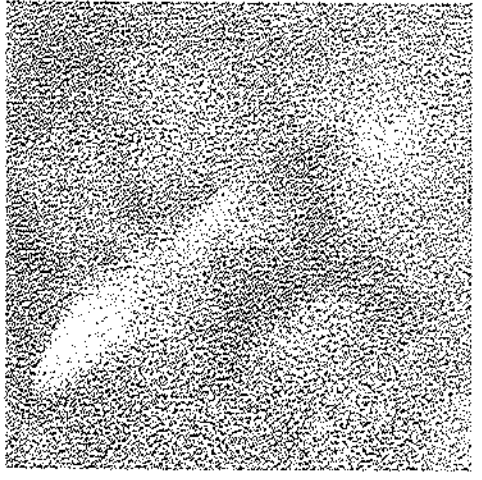
R:Cl G:Mg B:S



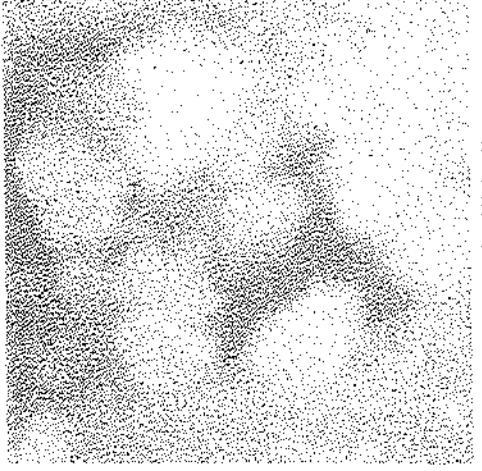
R:Na G:S B:Ti



R:S G:Ca B:Na



R:Si G:Al B:Ti



4 おわりに

はく離塗膜の付着物を分析して、その実態が分かった。

塗膜はく離の原因となっている海塩は、桁の運搬・保管の過程で長期間にわたって付着してきたものであり、架設現場で付着することは少ないことが推定された。したがって、海塩の付着した桁は現場塗装前に作業のし易い保管場所で水洗してから現場に搬入すれば、層間はく離は可成り防止することができると考えられる。

調査担当

福島 稔	(社) 日本鋼橋塗装専門会
阿部 米雄	同 上
伊藤 貴弘	同 上