

反応性塗料(Pat!naLock®)を適用した発錆炭素鋼の 乾湿促進腐食試験による腐食挙動

高橋正充^{* **}, 寺谷亨^{**}, 花木宏修^{* ***}, 林慶知^{****}
木村晃彦^{****}, 山下正人^{* ***}, 藤本慎司^{*}

要旨: 反応性塗料を用いて鋼材表面に生成したさびを熱力学的に安定であるゲーサイトを主体とする構造に制御し、これにより高い防食機能を発現したことを報告する。これは、さびでさびを制するという新たな発想の防食技術である。

キーワード: 試験、腐食生成物、耐久性、腐食一般、塗膜化腐食、さび安定化、鉄鋼、塗料、構造物、乾湿繰返し試験(サイクル腐食試験)、さび、防食性(耐食性)、炭素鋼、橋梁、鉄塔、反応性塗料、発錆炭素鋼、ゲーサイト

1. はじめに

社会資本の基礎を成す鋼構造物の主要な構成要素である鉄は、鉄鉱石の成分の約 60%を占める。鉄鉱石から鉄以外の不純物を取り除くためにエネルギーを加え、還元反応により製鋼する。そのため大気環境中で安定に存在している鉄鉱石と比較し、製鋼された鉄は不安定な状態にあり、自然環境においては豊富に存在する水と酸素の影響により容易に酸化し安定な状態に戻ろうとする。その際に生成される酸化物がさびであるが、さびにも様々な種類がある。大気環境下においては、通常初期の段階ではさびの主成分として γ -FeOOH(レピドクロサイト)が生成される。日常生活でよく目にする最も馴染みがあるいわゆる赤錆である。

海塩粒子飛来環境においては、Cl を含有することで構造的に安定化した β -FeOOH(アカガネアイト)も生成される。これら鉄鋼の主要結晶性さび成分は非常に腐食性の高い活性なさびであり、進行性のさびである。

また、レピドクロサイトやアカガネアイトよりも安定な Fe_3O_4 (マグネタイト)は、一般的に黒錆と呼ばれ防食性を示すと言われている。レピドクロサイトは大気環境中で腐食作用により溶解、乾燥時の空気酸化を繰り返しながら α -FeOOH(ゲーサイト)やマグネタイトに変化する。最終的には長期間を要してゲーサイトに相変化する¹⁾。

ゲーサイトは熱力学的に最も安定であり、緻密で密着性があるため高い防食性を示すことが知られており²⁾、乾湿繰返しサイクルの中でもマグネタイトに還元されにくく安定であることが指摘されている¹⁾。

また、さびの構造は腐食環境に共存するイオン種の影響を受けることが報告されており、さびの生成過程において有効なイオン種が共存することでゲーサイトの生成が促進されることが確認されている

* 大阪大学 大学院工学研究科 ** 長瀬産業株式会社 *** 株式会社京都マテリアルズ
**** 京都大学 エネルギー理工学研究所

3)。Cr イオンが共存する環境では、カチオン選択性を発現するとともにさび結晶の成長を抑制し結晶粒が微細化することが報告されている⁴⁾。

これらのことは、さびの生成過程において種々のイオン種を共存させることにより、さびの構造を制御することができ、安定なさび層を鋼材表面に生成させることで耐食性向上するという新たな防食技術の可能性を示している。

著者らは、さびの構造を制御することが鋼構造物の長寿命化に繋がると考え、さびの進行を抑制する発想ではなく、さびを許容し防食する思想に至り、熱力学的に安定なさび層を鋼材表面に形成させることでさびの更なる進行を抑制できることを見出した。

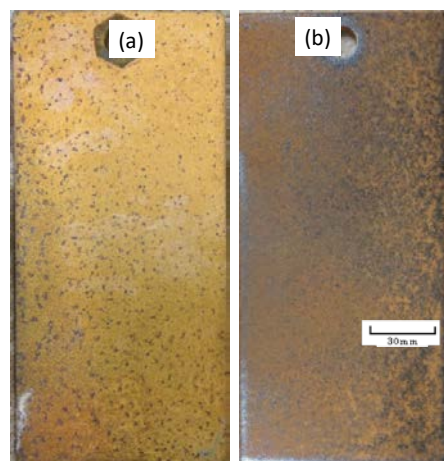
本稿では、この思想に基づいて開発された塗料である反応性塗料を適用した発錆炭素鋼の乾湿繰り返しによる腐食促進試験の結果を報告し、その防食メカニズムについて議論する。

2. 試験及び評価方法

2-1 試験方法

試験板には一般構造用圧延鋼材である SS400 のブラスト板を塩分飛来環境で 3 ヶ月暴露した発錆板を用い、塗装する前に簡易な素地調整を実施した。素地調整後の試験板外観を図 1(b)に示すが、除去しきれない錆は残存している。素地調整後に反応性塗料^①を塗装し、塗膜欠陥を模した素地に達するクロスカットを施し試験片とした。反応性塗料試験片は、エポキシ樹脂系下塗を 60 μm 厚さで 2 層塗装後、ふっ素樹脂系上塗 55 μm を塗布したものである。比較のため、鋼道路橋便覧に記載されている 5 層仕様の Rc-III 塗装系により同様の試験片を準備した。

防食性については、JIS K5600-7-9 サイクル腐食試験方法のサイクル D 法の促進試験を実施することで評価を実施した。



(a) ケレン前 (b) ケレン後

図 1 発錆板ケレン前後外観

2-2 評価方法

防食性能は、クロスカットに沿った塗膜の膨れ幅を 10mm 間隔で 12 点測定し、上位 10 点の平均値で評価した。なお、クロスカット導入時の塗膜の損傷分は差し引いて評価した。

3. 結果及び考察

3-1 反応性塗料試験片と比較塗料(Rc-III 仕様)試験片の乾湿繰り返し試験 3,240 時間終了後の外観を図 2 に、平均膨れ幅の経時変化を図 3 に示す。どの試験時間においても反応



(a) 反応性塗料試験片 (b) Rc-III 試験片

図 2 サイクル腐食試験 3,240 時間後の外観

性塗料は Rc-III と比較して優れた防食性を示すことが確認された。

表 1 に各試験片のさびの構造解析結果を示す。Rc-III 試験片においては、試験前後で α -FeOOH と γ -FeOOH が減少し β -FeOOH が増加したのに対し、反応性塗料を適用した試験片においては、 β -FeOOH と γ -FeOOH が減少し α -FeOOH 主体のさび構造に変化していることが確認された。発錆板においては、カソード反応としてさびの還元反応が主体になると考えられ、発錆板における腐食の主な原因の一つが、残存さびが酸化剤として作用することであると考えられるが、反応性塗料では、さび構造が安定な α -FeOOH に変化することでさびの還元反応を抑制し高い防食性を示したと考えられる。

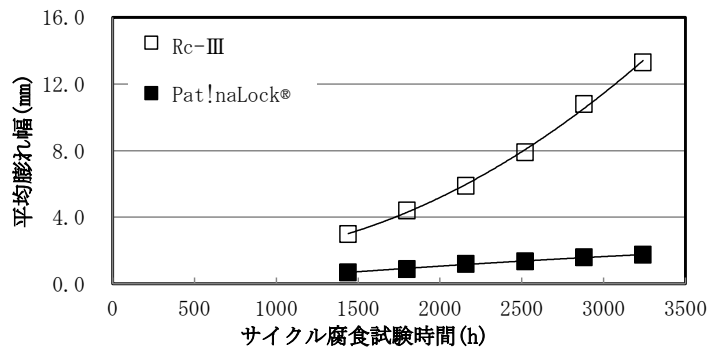


図 3 サイクル腐食試験における平均膨れ幅の経時変化

表1 XRDによるさびの構造解析結果

	XRDによる定量結果(%)		
	未塗装 鋼板	試験終了後試験片	
		Rc-III	Pat!naLock®
α -FeOOH	33.0	27.1	88.1
β -FeOOH	26.6	33.5	0.0
γ -FeOOH	39.1	32.3	5.8
Fe ₃ O ₄	1.6	7.1	6.1

4. まとめ

反応性塗料 (Pat!naLock®) は、発錆板においても高い防食性を与えることが可能である。このことが、老朽化が著しい社会インフラの維持管理において有効な手段になることを期待する。

参考文献

- 1) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa, :Corrosion Science, 36, No.2, 283(1994)
- 2) 長野博夫、山下正人、内田 仁：環境材料学、共立出版、54(2004).
- 3) KIM Kyungtae, 早野功己、花木宏修、山下正人、藤本慎司：第 157 回日本金属学会講演概要集、189(2015).
- 4) 山下正人、花木宏修、野村豊和、寺谷亨、宇木則倫、金暲泰、藤本慎司、林慶知、松井秀樹、木村晃彦：材料と環境、66、93(2017)