さびを制御し防食する反応性塗料の研究開発

山下正人^{1)*}, 花木宏修¹⁾, 野村豊和¹⁾, 寺谷 亨²⁾, 宇木則倫²⁾

¹⁾ 株式会社京都マテリアルズ 環境マテリアル研究所

²⁾ 長瀬産業株式会社 コーティング材料部

R & D of the Reactive Paint Coating for Corrosion Protection by Controlling Rust on Steel

Masato Yamashita^{1)*}, Kosu Hanaki¹⁾, Toyokazu Nomura¹⁾, Toru Teraya²⁾ and Noriyasu Uki²⁾

¹⁾ Environmental Material Laboratory, Kyoto Materials Co., Ltd.

²⁾ Coating Material Division, NAGASE & CO., LTD.

*責任著者 (Corresponding Author) 〒615-8245 京都市西京区御陵大原 1-39 (1-39 Goryo-Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8245, Japan)
Email: m.yamashita@kyoto-materials.jp

The reactive paint which can control rust structure during corrosion process is introduced with discussing the structure and anti-corrosion properties of rust layer formed on a mild steel. It was shown that the reactive paint leads to preferential formation of α -FeOOH structure in the rust layer. The change in rust structure results in suppression of cathodic reaction and prevents corrosives from passing through the rust layer. The reactive paint can be employed for rusted steels as well as for steels with clean surface.

Key words: rust, Goethite, Magnetite, atmospheric corrosion, heavy-duty coating

1. 緒 言

社会資本構造物の基盤材料である鉄鋼は、水や酸素と接触することにより容易に腐食しさびる。銅や亜鉛などの非鉄金属もさびるが、塩基性酸化物などの電導性に乏しく緻密に密着する沈殿皮膜を形成し、酸素の拡散障壁となりカソード反応を抑制すること^{1),2)}などにより、防食性を発現する。しかしながら、鉄鋼材料のさび層は一般に防食性を示さず、「さびがさびを呼ぶ」と形容されるように、さび層の形成が鉄鋼材料の腐食速度を高めることも多い。

一方、社会資本を構成している鉄鋼構造物の多くは長年にわたり腐食環境にさらされており、すでに著しく腐食が進行しているものも少なくない。その対策として、塗料を塗布することにより環境遮断性の塗膜を形成し、鉄鋼の腐食反応を抑制する手段が一般に用いられている。しかしながら、塗膜が完全に腐食環境を遮断することは困難であり³⁾、紫外線劣化などによる塗膜寿命に至る前に、下地の鋼の腐食により塗膜が劣化し塗り替えなどの新たな対策が必要になる。特に腐食劣化部の補修の際には、生成したすべてのさび層を除去することは容易ではなく、鋼表面にさび層が残存した状態で塗り替えが行われることが多いため、残存さび層の影響により塗膜の劣化が加速度的に進行することが予想される。

本稿では、さび層の構造と防食性について議論するとともに、さび層の構造を制御することで、逆にその保護性を高める反応性塗料について述べる。

2. さびの構造と防食性

鉄や亜鉛、銅などの金属のさびは、液相に溶出した金属イオンが酸素などと化合し、コロイド状の氧化物核を形成した後、結晶成長と凝集・沈殿により金属表面に付

着しさび層を形成する。形成したさび層を構成する鉄酸化物は、生成環境や腐食期間に依存して変化し、その構造により腐食の加速・抑制効果が異なる。さび層が湿潤状態にありさび層中の空隙が含水状態にあるなど酸素活性が低下する環境では、

に示すようなさびの還元反応がカソード反応を担い、鋼の腐食を助長することが指摘されている。その後の乾燥過程で、酸素の供給が増加すると、

の空気酸化反応により Fe_3O_4 はオキシ水酸化鉄に再酸化される。このようなさびの酸化還元サイクルは Evans と Taylor⁴⁾ や Stratmann ら⁵⁾ など多くの研究者によりすでに議論されてきた。

常温、大気環境中で一般に認められる鉄鋼の主要結晶性さび成分は、 α -FeOOH (ゲーサイト)、 β -FeOOH (アカガネアイト)、 γ -FeOOH (レピドクロサイト) の3種類のオキシ水酸化鉄と酸化鉄 Fe_3O_4 (マグネタイト) である。アカガネアイトは、Cl を含有することにより構造的に安定となるため、海岸地帯などの塩分が多量に飛来する環境においてその存在が認められる。そのほかに非晶質さびが存在すると言われていたが、実際には $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ の八面体のユニットが一定の周期で規則的な配列を示していることが確認されており^{6),7)}、乱れた構造を有しているとしても結晶性物質である場合が多い。オキシ水酸化鉄の異性体のなかでも熱力学的安定性は異なり、 α 相であるゲーサイトが最も安定であることが指摘されている⁸⁾。上述したさびの酸化還元サイクルの進行により、アノード反応である鉄の溶解を促進するオキシ水酸化鉄はレピドクロサイトやアカガネアイトが主体であると考えられ、ゲーサイトは還元されにくいオキシ水酸化鉄であると考えられる⁹⁾⁻¹¹⁾。

自由エネルギーの高い不安定な状態にある金属鉄がさ

びる過程は極めて自然な現象であり、古代に作られた種々の鉄器が数百年もの歳月を経てすべてさびに変わることにもよく認められる。しかし、腐食性のある環境でも金属鉄表面に生成したさび層が環境を遮断し防食性があれば数百年もの長期間でさえ鉄が保護される事例がある¹²⁾。すなわち、さび層の構造を制御することで、鉄鋼の防食を行うことが可能であると考えられる。

耐候性鋼材および普通鋼材が1~29年間腐食し生成したさびを構成する物質中に存在するゲーサイトとレピドクロサイトの質量比の大気暴露期間依存性をFig.1に示す。耐候性鋼に関する結果は文献値^{13), 14)}から算出した。普通鋼材に関する結果は、福井県小浜市の塩分飛来環境における大気暴露試験の結果であり、飛来塩分量はNaCl換算で約1.0mgNaCl/dm²/d(mdd)である。時間の経過とともに、さび層はレピドクロサイトリッチな構成からゲーサイトリッチなさびへと変化する。このことは、さびが時間とともに安定なゲーサイト構造へ変化していくことを示す。しかしながら、自然環境においてゲーサイトへの安定化には長時間を要する¹³⁾ことがわかる。また、環境が異なるため直接的には比較ができないことに注意する必要があるが、耐候性鋼材に比べて普通鋼材ではレピドクロサイトからゲーサイトへの変化が遅い可能性が推察できる。

これまでに、種々のイオン種を添加して乾湿繰り返しにより鋼材を腐食させ、その結果生成するさびの構造は共存イオン種の影響を受けることが報告されている^{15), 16)}。Kimら¹⁷⁾は、普通鋼についてAl³⁺イオンを腐食環境に共存させながら腐食促進試験を行い、さび層の構造に与えるAl³⁺イオンの影響を調査した。生成したさび層についてX線回折(XRD)法による解析を行った結果、Al³⁺イオンを共存させた場合はゲーサイトによる回折が支配的であるが、Al³⁺イオンが共存しない場合はレピドクロサイトとマグネタイトの強いXRDピークを示すことを報告している。すなわち、共存カチオン種がゲーサイトの生成を促進したと考えられる。一方、Yamashitaら^{16), 18)}は、普通鋼や鉄合金の表面を水溶液膜で覆い乾湿繰り返し試験を行いながら、放射光によるさび層生成過程のその場観察を実施し、アニオン種のうちCl⁻イオンによるアカガネタイトの生成や、SO₄²⁻イオン共存下におけるゲーサイト

Fig. 1 Time dependence of mass ratio of α -FeOOH to γ -FeOOH, α/γ in the rust layers formed on steels exposed to atmospheric environments. Solid triangle and solid square show data of weathering steel rust layers from references 13 and 14, respectively. Solid circle corresponds to mild steel rust layers formed at a coastal atmosphere in Obama city, Fukui, Japan.

の優先生成を論じている。また、Doi¹⁹⁾は、薄膜水に覆われた耐候性鋼試験片について実験室的に乾湿繰り返し試験を行い、硫酸ナトリウム水溶液膜の濃度と液膜厚さが生成するさびの構造に影響を及ぼすことを指摘している。

このように、さび層の構造は共存イオン種の影響を受け変化すること、また時間とともに安定なゲーサイト構造へ変化する傾向を有することから、イオン種を添加させることによりさび層の構造を積極的に変化させ防食性を高めることが可能であると考えられる。このような発想を、鉄鋼の腐食を抑制する一般的な手段として用いられる塗料に適用し、鋼構造物のさびを制御する反応性塗料を創製した。

3. 反応性塗料の創製

主としてAl³⁺イオンを硫酸塩として塗料系に添加し、腐食反応の進行に伴い塗膜下で形成するさび層の構造が制御できる機能、および発錆した鋼板に塗布することにより既存さび層の構造を制御する機能を有する反応性塗料を作製した。

プラスト処理を施した炭素鋼(SS400)にブチラル樹脂系反応性塗料を15 μ m厚さで2層塗装した試験片の平均侵食深さの大気暴露期間依存性を、無塗装の場合と比較してFig.2に示す。大気暴露環境中の飛来塩分量は1.0mdd程度であり、大気腐食初期から反応性塗料試験片では腐食が進行しさび層が形成したが、浸食度が大きく低減しており生成したさび層の防食性が高いと考えられる。

生成したさび層をXRDおよびメスバウア分光法²⁰⁾により解析した結果、反応性塗料により生成したさび層の結晶構造は、Fig.3に示すようにゲーサイトが主体であることがわかった。ここではゲーサイトを結晶粒径により分類しており、結晶粒径が約8nm以下であり低温においても超常磁性を示す超微細ゲーサイトと、約15nm以下の微細ゲーサイトは、300Kから77Kの温度範囲でメスバウアスペクトルを測定すること²¹⁾により定量した。反応性塗料により、生成するゲーサイトの結晶は微細化する傾向が認められる。

一方、反応性塗料には、下塗・中塗・上塗から構成される2~4層の塗装仕様があり、この仕様では表面の色調が自由に選択できる。合計4層仕様に相当する重防食系反応性塗料を施した発錆炭素鋼の腐食促進試験²²⁾を行っ

Fig. 2 Mean corrosion depth as a function of exposure time for the bare mild steel and that with the reactive paint coating of two-layered 15 micron thick vinylbutyral resin type.

Fig. 3 Mass fraction of each ferric oxyhydroxide crystal in the rust layers formed on the bare mild steel and that with the reactive paint coating of two-layered 15 micron thick vinylbutyral resin type, exposed for 10 years. Crystal size of goethite analysed by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopies is classified into three ranges of less than 8nm, between 8nm and 15nm and more than 15nm.

た。塩水噴霧試験を 12h 実施することで発錆させた $70 \times 150 \times 3$ mm の普通鋼板 (発錆供試材) に、エポキシ樹脂系下塗を各層 $60 \mu\text{m}$ 厚さで 2 層塗装後、変性エポキシ樹脂系中塗を $30 \mu\text{m} \times 1$ 層、フッ素樹脂系上塗を $25 \mu\text{m} \times 1$ 層塗布の、計 4 層構成の反応性塗料塗布し、クロスカットを施したものを反応性塗料試験片とした。比較のために、市販の重防食塗料であり、変性エポキシ樹脂系下塗を各層 $50 \mu\text{m}$ 厚さで 2 層塗装後、変性エポキシ樹脂系中塗を $30 \mu\text{m} \times 1$ 層、フッ素樹脂系上塗を $25 \mu\text{m} \times 1$ 層塗布の、計 4 層構成の重防食塗料を施したものをを用い、クロスカットを施し比較塗料試験片とした。これらの試験片について、塩水噴霧試験を 720h 行った。

発錆供試材および塩水噴霧試験終了後の反応性塗料試験片、比較塗料試験片の外観を Fig.4 に示す。発錆供試材 (a) にはさび層が残存していることがわかる。塩水噴霧試験終了後の比較塗料試験片 (c) は、さび層が残存した表面に対し塗装していることが影響したと推測され、クロスカット部からの流れさびの発生や塗膜の膨れが多数認められた。すなわち、残存さび層を起点として塗膜下で腐食が進行し、塗膜の膨れが発生するとともに、欠

Fig. 4 Surface appearance of the mild steel plate with brief surface-cleaned rust layer formed after 12h salt spray test (a), and those of the four-layered reactive paint (b) and conventional four-layered heavy-duty paint (c) coated on the rusted steels shown in (a) after 720h salt spray test.

陥部となるクロスカット部からは新たに流れさびを生成している。一方、反応性塗料試験片 (b) にはクロスカットからのさび流出はほとんどなく、塗膜膨れも明確には認められない。これらのことから、反応性塗料が発錆面に対しても防食効果を示すと考えられる。

そこで、試験片表面から XRD スペクトルを測定し、試験終了後のさび層の構造を解析した²²⁾結果以下のことが明らかとなった。塗装前の発錆供試材に残存していたさび層中の結晶性さび成分は、アカガネイトおよびマグネタイトが主体であり、それぞれ約半分および約 3 分の 1 の質量割合を占める。このさび層が残存した状態で塗装した重防食系反応性塗料試験片の試験終了後のさび層構成物質の質量割合はゲーサイトが約 3 分の 2 と最も多く、アカガネイトとマグネタイトはいずれも 10 分の 1 程度であり著しく減少した。一方、比較塗料試験片においてはマグネタイトが約半分と発錆供試材に比べて増加したが、これは比較塗料がゲーサイトの生成を促すものではなく、塗膜の環境遮断性が高いためにさび層への酸素の供給が乏しいことや、塗膜下のさび層が式 (1) のような反応で還元されたことに関連するものと思われる。

このように、残存さび層を有する鋼材に対しても、反応性塗料が防食効果を示すのは、さび層がゲーサイトを主体としており、カソード反応を抑制する効果を有することや腐食性物質遮断効果を有するため²²⁾であると考えられる。なお、残存さび層の厚さが一定以上であると、反応性塗料の効果が十分に発揮されないことも予想される。そのため、反応性塗料適用の前処理として、少なくとも浮きさびなど密着性の低いさびの除去が必要であると考えられる。

以上のような機能を有する反応性塗料は、すでに腐食が進んでおり発錆しているものを含めて鋼構造物に適用されている。この反応性塗料の詳細については、経済産業省により報告されている²³⁾。

Fig.5 に反応性塗料の適用事例を示す。同図 (a) 左図は、臨海部の普通鋼製外部鉄骨の補修に適用後約 8 か月経過した例である。補修前の鉄骨は塗装されていたが多

Fig. 5 Application example at 8 months after coating of the epoxy-urethane two-layered reactive paint to rusted steel column at a seaside district (a) and appearances just before and after application of the epoxy-fluoro two-layered reactive paint to a rusted steel bridge in Kyoto city (b). Apparent rust formation due to rapid corrosion of the steel column during 6 months after coating application with an epoxy-urethane two-layered conventional paint is also shown in (a).

量に飛来する海塩粒子の影響を受けすでに腐食しており、塗膜の残存は確認し難い状況であった。同図(a)右図に一般的な塗料で補修後約6か月経過した例を比較のために示すように、従来は4種ケレン面に変性エポキシ樹脂系下塗1層にウレタン樹脂系上塗1層の合計2層塗りで補修されていたが、残存さび層の影響で半年以内に再度腐食が進行する状況であった。一方、同様のエポキシ樹脂系下塗1層にウレタン樹脂系上塗1層の合計2層塗りの反応性塗料を適用した場合は、4種ケレン面においても同図(a)左図に示すように、腐食の進行は認められない。

また、Fig.5(b)は、同図(b)左図のように発錆した橋梁²⁴⁾に、エポキシ樹脂系下塗1層にフッ素樹脂系上塗1層の合計2層塗りの反応性塗料を適用した例である。施工直後の例を同図(b)右図に示すように、外観についても美しく仕上がっており、その後の腐食を抑制している。

4. 結 言

本稿では、さび層の構造と防食性について議論し、さび層の構造を制御する反応性塗料について述べた。反応性塗料は、腐食反応の進行に伴い塗膜下で形成するさび層の構造を制御するとともに、すでに発錆した鋼材に対しても既存さび層の構造を制御する機能を有するため、鉄鋼構造物の補修にも効果を示す。このようなさびの制御機構を利用した反応性塗料を活用することで、一般に用いられ比較的適用範囲の広い手法である塗装により、鉄鋼の腐食反応を抑制することが可能になる。また、すでに腐食が進行している鉄鋼構造物に対しても効果を示すと考えられ、老朽化対策が求められる社会資本鋼構造物などへの対策の一つになることを期待する。

参 考 文 献

- 1) T.Notoya, *Meeting report of JSMS Committee on Corrosion and Protection*, **43** [239] p.1 (2004).
- 2) M.Yamashita, *Meeting report of JSMS Committee on Corrosion and Protection*, **55** [311] p.5 (2016).
- 3) T.Osawa, *Meeting report of JSMS Committee on Corrosion and Protection*, **54** [307] p.1 (2015).
- 4) U.R.Evans and C.A.J.Taylor, *Corros. Sci.*, **12** [3] p.227 (1972).
- 5) M.Stratmann, K.Bohnenkamp and H.-J.Engell, *Corros. Sci.*, **23** [9] p.969 (1983).
- 6) M.Yamashita, H.Konishi, M.Takahashi, J.Mizuki and H.Uchida, *Materials Science Research International, Special Technical Publication-1*, p.398 (2001).
- 7) M.Yamashita, T.Shimizu, H.Konishi, J.Mizuki and H.Uchida, *Corros. Sci.*, **45** [2] p.381 (2003).
- 8) T.Misawa, M.Yamashita and H.Nagano, *Materia Jpn.*, **35** [7] p.783 (1996).
- 9) J.T.Keiser, C.Brown and R.H.Heidersbach, *J. Electrochem. Soc.*, **129** [12] p.2686 (1982).
- 10) M.Cohen and K.Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **121** [1] p.42 (1974).
- 11) M.Yamashita, H.Miyuki, H.Nagano and T.Misawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **43** [1] p.26 (1994).
- 12) M.Yamashita and S.Hashimoto, *Report of Osaka Center for Cultural Heritage*, **57**, p.369 (2000).
- 13) H.Nagano, M.Yamashita and S.Suzuki, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **44** [506] p.1314 (1995).
- 14) M.Yamashita, H.Nagano, T.Misawa and H.E. Townsend, *ISIJ International*, **38** [3] p.285 (1998).
- 15) S.Suzuki, K.Shinoda, M.Sato, S.Fujimoto, M.Yamashita, H.Konishi, T.Doi, T.Kamimura, K.Inoue and Y.Waseda, *Corros. Sci.*, **50** [6] p.1761 (2008).
- 16) M.Yamashita, H.Konishi, T.Kozakura, J.Mizuki and H.Uchida, *Corros. Sci.*, **47** [10] p.2492 (2005).
- 17) K.Kim, K.Hayano, K.Hanaki, M.Yamashita and S.Fujimoto, *Collected Abstracts of 2015 Autumn Meeting of the Japan Institute of Metals and Materials*, p.189 (2015).
- 18) M.Yamashita, H.Konishi, T.Kozakura, J.Mizuki and H.Uchida, *Materials Transactions*, **46** [5] p.1004 (2005).
- 19) T.Doi, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **48** [11] p.1234 (1999).
- 20) M.Yamashita, T.Misawa, H.E.Townsend and D.C.Cook, *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** [1] p.77 (2000).
- 21) M.Yamashita, T.Misawa, S.J.Oh, R.Balasubramanian and D.C.Cook, *Zairyo-to-Kankyo*, **49** [2] p.82 (2000).
- 22) M.Yamashita, K.Hanaki, T.Nomura, T.Teraya, N.Uki, K.Kim, S.Fujimoto, Y.Hayashi, H.Matsui and A.Kimura, *Zairyo-to-Kankyo*, In press.
- 23) Ministry of Economy, Trade and Industry, 6th Monodzukuri-Nippon-Taishou, <http://www.monodzukuri.meti.go.jp/backnumber/pdf/TheMonodzukurNipponGrandAward_6thwinners_j.pdf> [Accessed October 6, 2016].
- 24) Kyoto City public paper, <<http://www.city.kyoto.lg.jp/sankan/page/0000200270.html>> [Accessed October 6, 2016].

(Manuscript received August 17, 2016;
in final form November 10, 2016)

要 旨

鉄鋼材料に生成するさび層の構造と防食性について議論するとともに、さび層の構造を制御する反応性塗料について紹介した。反応性塗料塗布により形成される塗膜と鋼材あるいは鋼材表面にすでに生成しているさび層との反応により、塗膜下に形成するさび層はゲーサイトを主体とする。このようなさびの制御によるさび層の防食性向上効果は、カソード反応抑制効果や腐食性物質遮断効果を有するためであると考えられる。反応性塗料は、清浄表面を有する鋼材のみならず、すでに発錆した鋼材に対しても適用できる。

キーワード さび, ゲーサイト, マグネタイト, 大気腐食, 重防食塗料