淡水中の鉄鋼構造物の防食塗装*

後藤田正夫** 佐藤 靖** 関口吉造**

Coatings for Underwater Steel Structures in Fresh Water Exposures

Masao Gotôda, Yasushi Satô and Kichizô Sekiguchi

Anticorrosive coating of steel structures has been undertaken since long, but reports on tests performed in fresh water are relatively few.

The authors have carried out long term immersion test, extending over three and half years on test steel pannels coated with over 30 kinds of commercial paints, for the purpose of selecting suitable anticorrosive paints to be used for the gate of hydroelectric station of J. N. R.,

at Sinano river.

The results indicated that vinyl resin paint, Cummaron resin paint, and coal tar enamel gives the good performance. Phenol resin paint was found irregular in quality according to make, and requires caution in its selection. Zinc rich paint did not perform well under the present tests.

1. 序 論

鉄鋼構造物の防食塗装は古くから行なわれ、かつその重要性からも着実な進歩を見せている。しかし戸外または海水中に比して淡水用に関する研究報告は比較的少ない¹⁾。

そこでわれわれは国鉄給電管理事務所の依頼により信濃川上流の干手および小千谷両水力発電所の水路構造物特に制水門扉および圧力ずい道を対象として防食塗装の総合的試験研究を行なった。

従来よりこのような水中構造物の塗装には各種の塗料が使用されているが、それぞれの防食原理、組成、塗装法を異にし、それぞれ特長を有しているのであるが、これらの総合的な比較は従来あまり行なわれていなかった。そこで各種塗料塗装試験片を同時に水中浸漬試験を行ない、各々の利害得失の検討を行なうこととした。

Hess²⁾ は制水門扉の防食塗装の実際試験においてサンドブラスト後燐酸またはウォッシュプライマー処理し塗装することによりこのような処理を伴わぬものに比して2~5年寿命を延長せしめ得られるし、またホットスプレー塗装が有望であることをも述べている²⁾。

しかし、このような構造物は多く山間僻地にあって最良の塗装法が採用できない場合が多い。この場合も、サンドブラストおよびスプレー塗装は経済的に採用し得ず、亜鉛メッキ等も既存施設を対象とする以上調査の対象からはぶくこととした。

なお、これら塗料の現地浸漬試験結果の早期予測を行なう目的で、岡本・諸住の塩水中のインピーダンスの周波数特性測定³⁾を水道水中にて行ない、これより得た $\tan \delta$ 値と実際とを比較し、本法の検討も行なった。

ところで、本試験の対象としたものは市販塗料である。従って本試験により不良な結果を得たものでもその組成を変えることにより性能がかなり変更し得る可能性があるものもあり得る。たとえば Pschorr⁴⁾ はエポキシ樹脂塗料の耐水、耐薬品性が硬化剤の種類に左右されることを述べており、塗料の見かけの品質によりこの試験結果のみからその種の塗料全体の性能を速断することは危険な場合があり得ることを付言しておきたい。

2. 試験片の作成法

供試塗料は33種あって、そのうち10種はこの試験のためとくに作製したものであり、他は市販品である。主としてビヒクルによって分類すれば、油性系 4、炭酸樹脂系 7、クマロン樹脂系 6、塩化ビニル樹脂系 7、瀝青系 4、加熱型コールドタルエナメル 3、ジンクリッチペイント 3 となる。

インピーダンス測定用試験片は $50 \times 100 \times 1$ mm の高級仕上鋼板を研摩布 #180 でよく磨き、トリクレンおよびアセトンで脱脂して塗装した。浸漬試験用試験片は $300 \times 300 \times 1.6$ mm または $300 \times 150 \times 1.6$ mm の普通軟鋼板を酸洗、ワイヤブラシ磨き、アルカリ浸漬後研摩布 #100 でよく磨き、アセトンで脱脂後塗装した。なお塗装はコールドタルエナメル以外は刷毛塗りによった。

供試塗料の概要、塗回数、平均膜厚、作業性の難易をまとめて表1に示した。

* 昭和33年6月 第5回腐食防食討論会(札幌)にて一部講演

** 鉄道技術研究所 (東京都北多摩郡国分寺町)

表 1 供試塗料の概要

試片番号	ビヒクルの系統	主 要 顔 料	塗 回 数	平均膜厚 (μ)		作 業 性
				インピー ダンス 測定用	浸 漬 試験用	
23 24 25 13	油 性 系	亜鉛 酸化鉛 顔料	3 3 W3 4	110 89 93 —	108 101 160 102	○ ○ ○ ○
1 6 12 28 29 30 31	石炭酸樹脂系	鉛系顔料 酸化チタン カーボンブラック アルミニウム粉 亜鉛 鉛 酸化鉛 ジンクロム アルミニウム粉	2 3 4 2 2 2 2	— — 150 53 140 54 30	77 65 99 65 69 71 52	△ × △ ○ ○ ○ ○
7 8 32 33 34 35	クマロン樹脂系	ジンクロム 亜鉛 アルミニウム粉 鉛 酸化鉛 ジンクロム アルミニウム粉	4 4 2 2 2 2 2	180 120 115 205 88 81 115	129 101 82 65 81 81 46	△ △ △ △ △ △ △
9 11 14 22 36 37	塩化ビニル系	アルミニウム粉 (下)アルミニウム (上)酸化鉄 (下)アルミニウム (上)酸化鉄 (下)鉛 (上)酸化鉄 アルミニウム粉	4 W4 — W6 — W5 W4 W4	— — — — — 98 72	35 46 51 146 74 70	× × △ △ △ △ △
2 3 4 5	濃 青 系		3 3 3 3	115 140 19 54	42 56 19 54	○ × ○ ○
17 18 21	加熱型 コーラター エナメル		2 2 2	— — —	約5,000 約5,000 約5,000	× × ×
10 15 16	ジンクリッチ ペイン	亜鉛 鉛 鉛 鉛	3 2 2 1	— — — —	81 115 25	△ × △ △

(注)(1) ○: 良好, △: 普通, ×: 不良

(2) 塗回数の項でたとえば W3 はウォッシュプライマー 1 回塗り
の後供試塗料を 3 回塗りしたことを示す。

3. インピーダンスの測定

前記の試片を 200 cc のビーカー内で水道水に浸漬し、ブリキ製の電極を対極として、試片のインピーダンスの周波数特性を測定した。溶液抵抗の影響を小さくするために対極は箱型に作り、この中の一定位置に試験片を挿入するようにした。この場合の溶液抵抗は 20°C で 233 Ω であった。インピーダンスの測定値に次式⁵⁾を用いて溶液抵抗の補正を行ない、試片のインピーダンスとした。

$$R = [(R' - R_s)^2 + (\omega C' R' R_s)^2] / [(R' - R'_s) - (\omega C' R')^2 R_s] \dots\dots\dots (1)$$

$$C = C' R' / [(R' - R_s)^2 + (\omega C' R' R_s)^2] \dots\dots\dots (1')$$

R: 試験片の抵抗 R': 抵抗の測定値
R_s: 溶液抵抗 C: 試験片の電気容量
C': 電気容量の測定値

浸漬当初試片の抵抗は徐々に低下し、容量は徐々に増大するが、3 日後にはほぼ安定な値を示すようになった。この期間においては塗膜の劣化は認められず、また抵抗および容量の周波数特性の状況よりみて、浸漬 3 日

後のインピーダンスの値は被塗金属面のインピーダンスをふくまず全く塗膜の性質を表わしているものと見て差支えない。従ってこの値より塗膜の tan δ を求め防食性の早期予測を行なった。

Brasher ら⁶⁾によれば、塗膜内に吸収された水分が、任意に均一に分散している場合には電気容量の測定値より吸水量を算出し得る。

すなわち

$$X_v = 100 \times \log (C_m / C_{m0}) / \log 80 \dots\dots\dots (2)$$

X_v: 塗膜の吸水量 (vol %)C_m: 塗装試片の電気容量C_{m0}: 浸漬直後の塗装試片の電気容量

浸漬開始より 3 日後における各塗装試片の tan δ の値と (2) 式によって算出した吸水量の値は表 2 のごとくで

表 2 塗装試片の tan δ と吸水量

	試片番号	tan δ		吸 水 量 (vol %)
		10 kc	0.12 kc	
油性系	23	0.093	0.16	13.7
	24	0.12	0.20	12.6
	25	0.10	0.20	13.3
石炭酸樹脂系	12	0.068	0.078	4.2
	28	0.11	0.15	8.2
	29	0.11	0.075	10.5
	30	0.13	0.21	12.4
	31	0.029	0.049	2.6
クマロン樹脂系	7	0.085	0.093	1.2
	8	0.059	0.052	2.0
	32	0.058	0.064	2.5
	33	0.067	0.087	1.3
	34	0.070	0.16	2.8
	35	0.058	0.12	3.0
ビ樹脂系	36	0.070	0.12	0.92
	37	0.078	0.10	0.78
濃青系	2	0.087	0.19	1.3
	3	0.053	0.26	2.3

ある。この数値の中で試料 No. 31 の吸水量が同種ビヒクルの他の試料より著しく小さくなっているのは、顔料のアルミニウム粉が塗面に平行に並ぶ性質を有するため

図 1 塗装試験片

表 3 浸漬試験片の調査結果

試片 番号	第 1 回 調 査 (31-8-10)					第 2 回 調 査 (31-12-4)				
	ふくれ	はがれ	錆	その他	診断値	ふくれ	はがれ	錆	その他	診断値
23	×	○	○	膨 潤	140	×	×	×	一 部 溶 失	66~83
24	×	○	○	〃	100	×	×	×	粉 化	76~78
25	×	○	○	〃	10	×	○	×	軟 化	17~18
13	×	○	○	○	2	×	○	×	〃	3~9
1	×	○	○	○	0	×	○	×	○	0~1
6	×	○	×	○	110	×	○	×	○	130~150
12	×	○	○	○	1	×	○	×	○	3~4
28	×	○	○	○	6	×	○	○	○	3~6
29	○	○	○	○	6	×	○	○	○	12~13
30	○	○	○	○	0	×	○	○	○	1~2
31	○	○	○	○	0	×	○	○	○	+
7	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
8	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
32	○	○	○	○	0	○	○	○	○	+
33	○	○	○	○	0	○	○	○	○	+
34	×	○	○	○	0	×	○	○	○	0
35	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
9	×	○	○	○	0	×	○	○	○	0~0.5
11	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
14	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
22	○	○	○	○	0	×	○	○	○	0.5~1
36	×	○	○	○	0	×	○	○	○	0
37	×	○	○	○	0	×	○	○	○	0
2	○	○	○	○	1	○	○	○	○	1.5~10
3	×	○	○	○	0	×	○	○	○	1~2
4	×	×	○	○	300	×	×	×	○	58~160
5	○	○	×	○	1~200	×	○	×	○	9~11
17	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
18	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
21	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
10	×	○	×	○	—	×	○	×	○	—
15	×	○	×	○	—	×	×	×	○	—
16	○	○	×	○	—	○	○	×	○	—

試片 番号	第 3 回 調 査 (32-5-9)					第 4 回 調 査 (32-10-29)				
	ふくれ	はがれ	錆	その他	診断値	ふくれ	はがれ	錆	その他	診断値
23	×	×	×	一 部 溶 失	45~150	×	×	×	一 部 溶 失	360~470
24	×	×	×	〃	32~120	×	×	×	〃	60~160
25	○	×	×	軟 化	5~30	×	×	×	軟 化	150~200
13	×	×	×	○	12~21	×	×	×	○	5~6
1	×	○	×	○	1~1.5	×	×	×	局 部 腐 食	0
6	×	×	×	○	160~230	○	×	×	〃	300~370
12	×	○	×	○	10~28	×	○	×	〃	10~26
28	×	○	○	○	11~15	×	○	×	〃	7
29	×	○	×	シワわずか	7~8	×	○	×	シワわずか	3~5
30	○	○	○	〃	0~1	×	○	○	〃	0~3
31	×	○	○	〃	0	×	○	○	〃	0~0.5
7	○	○	○	シワわずか	1	○	○	○	シワわずか	0
8	○	○	○	〃	0	○	○	○	〃	0
32	○	○	○	〃	+	○	○	○	〃	0
33	○	○	○	〃	+	○	○	○	〃	0~4
34	×	○	○	〃	+	×	○	○	〃	0
35	○	○	○	〃	+	○	○	○	〃	0
9	×	○	○	○	0	×	○	○	○	0
11	○	○	○	○	+	○	○	○	○	0
14	○	○	○	○	0	○	○	○	○	0
22	×	○	○	○	+	×	○	○	○	0
36	×	○	○	○	0	×	○	○	○	0
37	×	○	○	○	+	×	○	○	○	0
2	○	○	○	○	9~10	○	○	○	局 部 腐 食 約 10 点	2~100
3	×	○	○	○	2~9	×	○	○	〃	1~13
4	×	×	×	○	260~270	○	×	×	〃	320~570
5	×	×	×	○	86~125	○	×	×	〃	160~300
17	○	○	○	割れ目 4 カ 所	0	○	○	○	割れ目 4 カ 所	0
18	○	○	○	シワわずか	0	○	○	○	シワわずか	0
21	○	○	×	割れ目	+	○	○	×	割れ目	0~6
10	×	×	×	○	—	×	×	×	○	—
15	×	×	×	○	—	×	×	×	○	—
16	○	○	×	○	—	○	○	×	○	—

○：異状なし，×：わずか，××：やや多し，×××：はなはだしい

診断値：単位 μA (電解液，淡水)

に、水分が任意に均一に分散しているという仮定が満足されず、過小の値が出たものと考えられる。

4. 浸漬試験

試験片は昭和30年11月より翌年1月の間に塗装し、周辺はギルソナイトとブロンアスファルトとの混合物でシールし保護した(図1参照)。これらを31年4月千手発電所連絡水槽の制水門扉(高さ約6.4m、幅約6m)に取り付け、同月27日より水中に浸漬せしめた(図2参照)。門扉と試験片を電氣的に絶縁するため、締付ボルトにビニルテープを巻き、座金にはゴムパッキンを使用した。門扉はほとんど常時水中に没している。水槽中の水は信濃川より引いたものであり、比抵抗は8,000~20,000Ω-cm程度で普通約10,000Ω-cmで中性であり、水温は冬期3~7℃、夏期27℃程度である。

図2A 制水門扉図

図2B 制水門扉への試験片取り付け状態

塗膜状態の調査観察には門扉を引き上げ、塗装面に付着した泥(厚さ1mm以下)を軽く水洗し取り除き、肉眼観察および塗膜診断器による塗膜通電量によりその

劣化状況を調べ、一部は写真撮影を行なった。中間調査の結果は表3のごとくであり、昭和34年9月15日試験を終了した(従って浸漬試験期間は約3年半にわたった)。

試験終了時の試料の大部分の塗膜劣化状況写真を図3に示した。

水中浸漬時の塗膜劣化に及ぼす流速の影響を調べるため図4に示すごとき木製いかだを作製し、これに試験片を取り付け門扉付近の水上に浮遊せしめ浸漬試験を併行して行なったが、放流時に門扉と激しく衝突し、試験片の多くを流失したので本報告ではその結果は省略した。

5. 試験結果の考察

tanδ測定および浸漬試験の結果によって、各塗料の防食性をA、B、Cの3級に分類し、相互に比較すると表4および表5のごとくなる。tanδの値による分類の基準は表中に示した通りである。浸漬試験結果の判定は塗膜診断値と観察の結果によって行なったもので、定量的な基準は定め難いが、各試料の腐食の程度にはかなりの差があるので分類に困難はなかった。

二つの方法による防食性判定の結果の間にはほぼ平行

表4 tanδ測定法と浸漬試験による塗料の防食性判定の比較

	試片番号	浸 漬 試 験	tan δ 法
油 性 系	23	C	B
	24	C	B
	25	C	B
	13	B	—
石 炭 酸 樹 脂 系	1	B	—
	6	C	—
	12	B	A
	28	B	A
	29	B	A
	30	A	A
	31	A	A
クマロンインデン 樹 脂 系	7	A	A
	8	A	A
	32	A	A
	33	A	A
	34	A	A
	35	A	A
塩化ビニル樹脂系	9	A	—
	11	A	—
	14	A	—
	22	A	—
	36	A	A
	37	A	A
瀝 青 系	2	C	B
	3	B	—
	4	C	—
	5	C	—
コ ー ル タ ー ル エ ナ メ ル	17	A	—
	18	A	—
	21	B	—
ジ ン ク リ ッ ト ベ イ ン	10	C	—
	15	C	—
	16	C	—

tan δ 値による塗料の防食性判定の基準

分 類	tan δ 値
A	<0.15
B	0.15 ~ 0.25
C	>0.25

図 3 塗膜の劣化状況

表 5 $\tan \delta$ 法と浸漬試験による分類の比較

浸漬試験	A	B	C
$\tan \delta$ 法			
A	8	2	0
B	2	1	4
C	0	1	0

性が認められ、塗膜の劣化開始前における $\tan \delta$ の値、換言すれば、塗膜のイオン透過性よりその塗装の耐久力を判定することは、この試験のような条件の場合においても有効なことが明らかにされた。

耐水性がこの試験の条件下の防食塗装の耐久力の重要

な因子となることは当然予期されたことであり、表 2 の吸水量の値によっても吸水量の小さいものが概して良好な耐久力を示しているが、瀝青系塗料のごとくに吸水量が小さくても耐久力の悪いものもあるので、これのみでは断定できない。

塗料の種類による防食性の差異を比較すると、クマロン樹脂系、ビニル樹脂系、コールタールエナメルがすぐれており、他はこれらより劣っている。

この三者を比較するとビニル樹脂系は塗装前の下地処理を特に入念に行なう必要があるため、このための経費が大きくなる欠点がある。クマロン樹脂系は日光の照射を受けると速に白堊化を起こすので、常時水中にある門扉にのみ使用することができる。コールタールエナメルは加熱溶解して塗装するので、実際に門扉に塗装を行なうにはかなりの困難があるために実用範囲は限られる。

油性系、瀝青系は一般に劣っている。石炭酸樹脂系の中には良好なものもあるが、品種による差が大きいので、この系統のものを使用する場合には予備試験を必要とする。ジンクリッチペイントは原理的には良いはずであるが、試験の結果は良くなかった。特に早期にふくれの出る欠点が目立った。これはおそらく亜鉛が水酸化亜鉛などに変化する際体積を増し、塗膜の接着力がないためにふくれるものとも考えられる。これらの点に今後品質改善の余地が多い。

結論としてはこの試験で良好な成績であった 3 種の塗料の中から現場の塗装条件に適したものを選ぶのが最も

図 4A 試験片取付筏

良いと考えられるが、比較的安価な石炭酸樹脂系塗料の中から予備試験を行なった上で、その成績の良いものを使用するの一つの方法と思われる。

終りに当り本試験に協力頂いた国鉄給電管理事務所三上良雄氏ならびに千手発電区の諸氏に深謝の意を表す。

(昭和37年5月30日受理)

文 献

- 1) S. M. Gleser: *Corrosion*, **14**, 377 t (1958)
- 2) P. M. Hess: *ibid*, **14**, 111 (1958)
- 3) 岡本 剛, 諸住 高: 電気化学, **23**, 15 (1955)

図 4B 試験片の筏への取付状態

- 4) F. E. Pschorr: *Corrosion*, **17**, 532 t (1961)
- 5) 岡本 剛, 三谷幸雄, 永山政一: 電気化学, **24**, 69 (1956)
Gerischer: *Z. Elektrochem*, **58**, 9 (1954)
- 6) D. M. Brasher & A. H. Kingsburg: *J. Appl. Chem.*, **4**, 62 (1954)
- 7) 矢野 泰: 色材, **24**, 81 (1951)

アミン類を主剤とする防食剤の研究 (第22報)

インヒビターの吸着機構—その1*

荒 牧 国 次** 大 矢 徹*** 藤 井 晴 一**

Amine-Type Corrosion Inhibitors (22nd Report)

Adsorption Mechanism of Inhibitors—Part 1

Kunitsugu Aramaki, Tôru Ôya and Seiichi Fujii

Corrosion inhibition efficiencies of *n*-dodecyl amine in which hydrogen is substituted by phenyl, *o*-tolyl, *m*-tolyl, *p*-tolyl, cyclohexyl or benzyl radical were determined both in a neutral saline water and in an acidic solution. Among the phenyl and tolyl substituted amines of which basic strength is equally weak, *N*-*o*-tolyl or *N*-*p*-tolyl-*n*-dodecylamine is a more effective inhibitor than *N*-phenyl- or *N*-*m*-tolyl-*n*-dodecylamine, because nitrogen atom of the former two amines has more mobile unshared pairs of electrons than the latter two. These data indicate that these amines are chemically adsorbed by means of coordination of the electrons to metals.

N-cyclohexyl or *N*-benzyl-*n*-dodecylamine containing more mobile lone pairs in the nitrogen atom is more chemically adsorbable in a neutral aqueous solution or in benzene solution. In a strong acid solution, however, corrosion inhibition of these amines is the less effective at low concentration, because these are capable of forming ammonium ions which are reversibly adsorbed by virtue of electrostatic attraction. Protons attract the adsorbed amine molecules from the metal surface, leaving non-protected metal. Thus, only in case of a dilute solution of inhibitor in a strong acid medium, weak base amines may be more effective than strong ones.

* 昭和36年9月 第8回腐食防食討論会(札幌)で発表

** 慶応義塾大学工学部 (横浜市港北区日吉町)

*** 慶応義塾大学経済学部 (横浜市港北区日吉町)